

---

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava  
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

**METALURGIE VYSOCE ČISTÝCH OCELÍ**  
**DOKTORSKÁ DIZERTAČNÍ PRÁCE**

Studijní program: **Metalurgie**

Obor: **Metalurgická technologie**

Školitel: **Prof. Ing. Jiří Bažan, CSc.**

Ostrava 2011

**Ing. Martin BALCAR**

---

## Seznam použitých veličin s názvy a jednotkami

### Základní

s	délka	(m)
m	hmotnost	(kg)
$\tau$	čas	(s)
T	teplota (termodynamická)	(K)

### Odvozené

(v abecedním pořádku)

A <sub>5</sub>	tažnost	(%)
d	průměr	(m)
D <sub>P</sub>	licí výkon	(kg . s <sup>-1</sup> )
G	volná entalpie	(J) (kg . m <sup>2</sup> . s <sup>-2</sup> )
KV	nárazová práce	(J) (kg . m <sup>2</sup> . s <sup>-2</sup> )
L <sub>X</sub>	rozdělovací koeficient	(-)
M <sub>V</sub>	střední průtoková rychlost	(m . s <sup>-1</sup> )
p	tlak	(Pa) (kg . m <sup>-1</sup> . s <sup>-2</sup> )
P <sub>k</sub>	stupeň prokování	(-)
R <sub>p</sub>	mez kluzu	(Pa) (kg . m <sup>-1</sup> . s <sup>-2</sup> )
R <sub>m</sub>	mez pevnosti	(Pa) (kg . m <sup>-1</sup> . s <sup>-2</sup> )
S <sub>H</sub>	podíl houževnatého lomu	(%)
t	teplota Celsiova	(°C) (T – 273,16)
V <sub>P</sub>	průtočný objem	(m <sup>3</sup> . s <sup>-1</sup> )
w	hmotnostní podíl	(hm. %) (1 . 10 <sup>-4</sup> hm. %)
Z	kontrakce	(ppm) (%)

---

### **Seznam použitých zkratk (v abecedním pořádku)**

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
DRI	Direct Reduced Iron – přímo redukované železo
EOP	Elektrická oblouková pec
EPRI	Electric Power Research Institute (USA)
ESR	Electro Slag Remelting – elektrostruskové přetavování
FATT	Fatigue Appearance Transition Temperature – tranzitní teplota únavy materiálu
HBI	Hot Briquette Iron – za tepla briketované železo
HP	High Productivity – generace EOP s nízkou produktivitou
LF	Ladle Furnace – pánvová pec
OES	Optická emisní spektrometrie
SCS	Super Clean Steels – super čisté oceli
SUHP	Super Ultra High Productivity – generace EOP s nejvyšší produktivitou
SŽ	Surové železo
TT	Tranzitní teplota únavy materiálu
UHP	Ultra High Productivity – generace EOP s vysokou produktivitou
VAR	Vacuum Arc Remelting – vakuové obloukové přetavování
VCD	Vacuum Carbon Deoxidation – vakuová uhlíková dezoxidace
VD	Vacuum Degassing – vakuové odplynění
VD/VOD	Kombinované zařízení vakuového zpracování oceli
VIC	Zařízení pro odlévání ocelových ingotů ve vakuu
VIM	Vacuum Induction Melting – zařízení pro indukční tavení ve vakuu
VOD	Vacuum Oxygen Decarburization – vakuové oxidační oduhličení
ZPO	Zařízení plynulého odlévání

---

## Obsah

<b>1 ÚVOD .....</b>	<b>4</b>
<b>2 TEORIE METALURGIE VYSOCE ČISTÝCH OCELÍ.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Chemická čistota oceli.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Metalografická čistota oceli.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Požadavky na chemické složení a vlastnosti vysoce čistých ocelí.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4 Metalurgické možnosti výroby vysoce čistých ocelí .....</b>	<b>12</b>
2.4.1 Znečištění oceli neželeznými kovy .....	15
2.4.1.1 Recyklace – zdroje reziduálních prvků v oceli.....	15
2.4.1.2 Vliv reziduálních prvků na vlastnosti ocelí .....	18
2.4.2 Znečištění oceli nekovovými vměstkami .....	19
2.4.2.1 Rafinace oceli na zařízení sekundární metalurgie .....	21
2.4.2.2 Možnosti ochrany odlévané oceli před sekundární oxidací.....	30
2.4.2.3 Problematika licí keramiky.....	32
2.4.2.4 Optimalizace proudění tekuté oceli při plnění kokily .....	36
2.4.2.5 Další možnosti zvýšení kvality ingotů vysoce čistých ocelí .....	42
<b>3 CÍL PRÁCE .....</b>	<b>43</b>
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE A DOSAŽENÉ VÝSLEDKY .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1 Optimalizace procesu výroby oceli na zařízení primární metalurgie .....</b>	<b>44</b>
4.1.1 Podmínky pro přípravu základní vsázky .....	44
4.1.2 Optimalizace struskového režimu ve fázi oxidace .....	51
<b>4.2 Optimalizace procesu zpracování na zařízení SM .....</b>	<b>55</b>
4.2.1 Vliv modifikace taveniny vápníkem a argonem na čistotu oceli.....	56
<b>4.3 Návrhy a opatření při odlévání a tuhnutí ingotů .....</b>	<b>63</b>
4.3.1 Vývoj metody pro ochranu odlévané oceli před sekundární oxidací.....	64
4.3.2 Ověření kvality a výběr keramických materiálů vtokové soustavy.....	71
4.3.3 Numerická simulace proudění oceli v kokile při odlévání ingotů.....	77
<b>4.4 Ověření a výsledky aplikace technologie VAR.....</b>	<b>83</b>
<b>4.5 Vliv chemického složení na dosažené užité vlastnosti oceli.....</b>	<b>91</b>
<b>5 ZÁVĚR.....</b>	<b>96</b>
<b>6 SUMMARY.....</b>	<b>99</b>
<b>7 LITERATURA .....</b>	<b>100</b>
<b>8 CHRÁNĚNÉ VÝSLEDKY AUTORA – UŽITNÉ VZORY .....</b>	<b>106</b>
<b>9 PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA.....</b>	<b>107</b>
<b>9.1 Zahraniční publikace .....</b>	<b>107</b>
9.1.1 Články v impaktovaných periodikách .....	107
9.1.2 Články v odborných periodikách .....	107
9.1.3 Články ve sbornících z konferencí.....	108
<b>9.2 Tuzemské publikace.....</b>	<b>109</b>
9.2.1 Články v odborných periodikách.....	109
9.2.2 Články ve sbornících z konferencí.....	109
<b>9.3 Projekty řešené s přispěním autora .....</b>	<b>113</b>
<b>9.4 Oponované výzkumné zprávy .....</b>	<b>114</b>

# 1 ÚVOD

Rozvoj moderní společnosti je podmíněně spojen s efektivní aplikací nových technologických zařízení a to jak v oblasti průmyslové výroby tak i v odvětví spotřebního zboží. Udržitelný rozvoj společnosti předpokládá růst spotřeby energií a vyžaduje zajištění jejich nezbytných zdrojů. V důsledku celosvětového rozvoje a růstu spotřeby elektrické energie, stejně tak i s ohledem na závazky spojené s platností Kjótského protokolu (1998), přistupuje mezinárodní společenství ke krokům vedoucím k omezení produkce skleníkových plynů. K hlavním zdrojům znečištění ovzduší skleníkovými plyny patří sektory energetiky a průmyslových procesů [1].

Se vstupem Kjótského protokolu v platnost dochází kromě jiného k postupnému růstu tlaku na modernizaci současných a rozvoj nových technologií výroby elektrické energie. Jedna z odpovědí na otázku možnosti snižování objemu skleníkových plynů je prezentována jako nezbytná realizace zařízení pro výrobu i spotřebu elektrické energie s výrazně vyšší účinností. V důsledku toho je požadována u ocelových výrobků nová kvalitativní úroveň, případně pak dochází k nahrazení původních ocelí materiály nové generace.

Z evropského pohledu dochází v posledních letech k oživení v oblasti obnovy nebo výstavby nových zařízení na výrobu elektrické energie. Při současném dynamickém rozvoji trhu s energií se výroba komponent pro energetická zařízení dostává do popředí zájmu všech progresivních producentů oceli a ocelových výrobků. Z hlediska kvalitativní úrovně pak zavedení výroby ocelových komponent pro energetiku představuje výraznou změnu výrobního sortimentu.

Problematika spojená s kvalitou polotovarů a výrobků určených pro energetická zařízení představuje řadu technických otázek, které vyžadují realizaci nových postupů nejen v oblasti měření a zkoušení, ale především v oblasti aplikovaných technologií a výrobních postupů. Splnění technických požadavků kladených na finální výrobek, společně se zajištěním konkurenceschopnosti, vyžadují rovněž hledání způsobů efektivního využití výrobních surovin a energií.

Dizertační práce uvádí nové možnosti ve výrobě ocelí a ocelových výkovků splňujících soudobé požadavky na mechanické vlastnosti dynamicky namáhaných rotačních částí energetických zařízení. K hlavním oblastem, kterým je věnována pozornost, patří technologie výroby oceli s využitím základních zařízení primární i sekundární metalurgie a

---

proces odlévání ocelových ingotů s ohledem na výsledné užité vlastnosti a se zaměřením na spojitost mezi technologií výroby a dosaženou jakostní úrovní definovanou chemickou heterogenitou a čistotou oceli.

Dizertační práce tak posuzuje možnosti jednotlivých technologických operací a zmiňuje možné směry vývoje technologií výroby oceli a odlévání ingotů pro dosažení kvalitativních parametrů vysoce čistých ocelí na rotační součásti zařízení pro energetiku.

***Práce byla řešena v rámci programu EUREKA***

***projektu E!3192 ENSTEEL***

***„Výroba komponent z vysoce čistých ocelí pro energetická zařízení“***

***a projektu E!4092 PROGRESTEEL***

***„Mikrolegované oceli s optimalizovanými parametry mechanických vlastností“***

***za finanční podpory***

***Ministerstva školství mládeže a tělovýchovy České republiky.***

## 2 TEORIE METALURGIE VYSOCE ČISTÝCH OCELÍ

Procesy výroby oceli a ocelových výkovků tradiční technologií zahrnují problematiku v oblastech výroby tekutého kovu, zpracování taveniny a rafinace oceli, odlévání a tuhnutí ingotů, tváření a tepelného zpracování výkovků. Dosažené parametry užitečných vlastností pak prokazují výsledky metalografického a mechanického zkoušení.

Zavedení a osvojení technologií výroby oceli a ocelových výkovků podle kritérií stanovených podmínkami EPRI (Energy Power Research Institute) a konkrétními technickými specifikacemi vyžaduje řadu významných modifikací v tradiční technologii výroby oceli.

Základním kritériem pro návrh technologie a následnou realizaci výroby ocelových výrobků podle technických podmínek odběratelů z odvětví trhu zaměřeného na produkci zařízení energetických celků zůstává předpoklad úspěšného dosažení všech požadovaných parametrů výrobku. Výchozí rozhodování o realizaci výroby se obvykle sestává z posouzení požadavků na chemické složení oceli a mechanické vlastnosti.

**Chemické složení**, definované jednak úrovní a rozpětím legujících prvků a jednak omezením doprovodných prvků, představuje první limitující faktor ve vztahu k technickému vybavení ocelárny a úrovní osvojených technologií výroby a zpracování tekutého kovu. Požadavky na chemické složení a čistotu oceli určené pro výrobky aplikací v energetickém průmyslu představují významně vyšší kvalitativní úroveň ocelového výrobku [2], [3].

**Mechanické vlastnosti**, obecně vymezené technickými předpisy, zohledňující konstrukční namáhání součástí, jsou důsledkem součinnosti jednak chemického složení oceli a jednak procesu tváření a tepelného zpracování, tedy výsledné metalografické struktury výrobku. Významně se na úrovni užitečných vlastností podílí chemická a metalografická čistota oceli.

### 2.1 Chemická čistota oceli

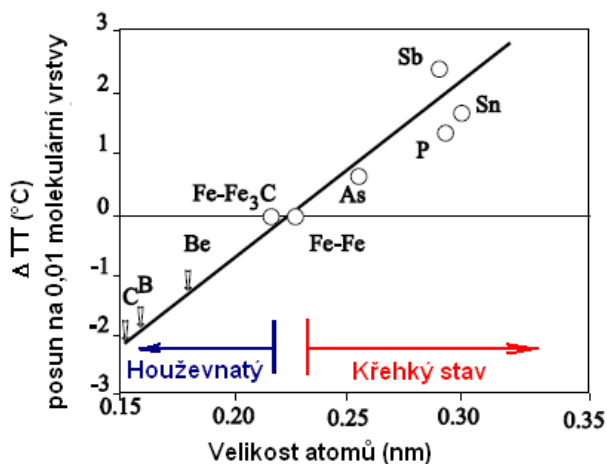
Vysoce čistá ocel (SCS – Super Clean Steel) představuje pojem historicky se vyvíjející v souladu s rozvojem technologií a poznání procesů degradace a porušení ocelových součástí vlivem znečištění materiálu doprovodnými prvky a nekovovými vměstkami.

**Chemické znečištění** doprovodnými – nežádoucími prvky z pohledu metalurgických procesů lze rozdělit na znečištění prvky odstranitelnými běžnými metalurgickými procesy a znečištění prvky neodstranitelnými tzv. „Tramp Elements“. Prvky označované „Tramp

Elements“ zahrnují neželezné kovy As, Cu, Sn, Sb, jejichž hodnoty změny Gibbsovy energie ( $\Delta G$ ) pro tvorbu oxidů jsou nižší než hodnoty pro vznik oxidů železa a nelze je tedy oxidačními pochody v běžných ocelářských agregátech z oceli odstranit. Jsou sice známy výrobní postupy, umožňující částečné snižování uvedených prvků rafinací taveniny vápníkem či jeho sloučeninami, ale vyžadují konkrétní a přesně definované podmínky (tlak, teplota, obsah kyslíku atd.) a jedná se obvykle o snižování relativně vysokých koncentrací na úroveň přípustnou pro běžné jakosti konstrukčních ocelí [4], [5], [6].

Nežádoucí prvky mohou negativně působit na užité a technologické vlastnosti oceli. Vzhledem k tomu, že atomové hmotnosti a rozměry, fyzikální a chemické vlastnosti prvků neželezných kovů se od železa velmi liší, nastává během tuhnutí oceli jejich odmíšení a segregace na hranicích zrn. Negativní vliv je dále možné spatřovat ve tvorbě sloučenin železa s těmito prvky v oblasti jejich zvýšeného výskytu. V důsledku zvýšení koncentrace na hranicích zrn dochází k snížení kohezních sil mezi jednotlivými zrny a zvýšení potenciálu pro iniciaci porušení, daného posunem tranzitní teploty (TT) vzniku křehkého lomu.

Obr. 1 vyjadřuje závislost relativní změny tranzitní teploty feritu v závislosti na stupni segregace a velikosti atomů prvků [7].



**Obr. 1: Vztah mezi velikostí atomů prvků a křehkostí feritu vyjádřený změnou TT**

V souvislosti s obr. 1 byl dále stanoven výpočet redukce kohezních sil na hranicích zrn feritu, dané změnou tranzitní teploty v závislosti na koncentraci prvků.

$$\Delta TT (^{\circ}\text{C}) = 0.28.P + 0.38.Sb + 0.16.Sn + 0.048.As - (0.85.Be + 21.C + 20.B) \quad (1)$$



Z uvedeného vyplývá negativní vliv Sn, Sb, P, As. Proti tomu prvky s malou atomovou hmotností (C, B, Be), které mají schopnost obdobně segregovat na hranice zrn vykazují v porovnání s „Tramp Elements“ pozitivní vliv na zpevnění hranic zrn [8].

Negativní ovlivnění vlastností oceli se projevuje rovněž i při provozu součástí a zařízení za zvýšené teploty. Především pak v oblasti teplot okolo 500°C je ocel s vyšším obsahem těchto prvků náchylnější k popouštěcí křehkosti, která je způsobena zvýšenou segregací těchto prvků na hranicích zrn. Vzhledem k uvedeným skutečnostem byla zavedena další omezení nežádoucích prvků definovaná faktory chemické čistoty.

V roce 1970 Bruscato zavedl:

$$B \text{ faktor} = (10.\%P + 5.\%Sb + 4.\%Sn + \%As) \cdot 10^2. \quad (2)$$

Praxe dále aplikuje:

$$J \text{ faktor} = (\%Mn + \%Si) \cdot (\%P + \%Sn + \%Sb + \%As) \cdot 10^3. \quad (3)$$

V současnosti se pak často využívá „K faktor“, definovaný v r. 1987 Kohnoem:

$$K \text{ faktor} = (\%Mn + \%Si) \cdot (10.\%P + 5.\%Sb + 4.\%Sn + \%As) \cdot 10^2 \quad (4)$$

Pro vysoce čisté Cr-Ni-Mo-V oceli platí mezní hodnoty:

$$J \text{ faktor} \leq 10$$

$$B \text{ faktor} \leq 7$$

$$K \text{ faktor} \leq 10.$$

Vzhledem k tomu, že prakticky všechny sloučeniny neželezných kovů se železem vykazují velmi nízké teploty tání (cca do 1100°C), jsou v oblasti tvářecích teplot tekuté a jejich přítomnost a tím i jejich sloučenin v železe v oblasti zvýšeného výskytu, se negativně projevují v oblasti tvářecích teplot snížením plasticity s následnou možností vzniku trhlin. Proto praxe rovněž využívá vztahy pro stanovení maxima nežádoucích prvků. Příkladem je „maximum efektivních nečistot“ definované Watanabem:

$$I_s = 16,1.\%Sb + 13,8.\%Sn + 12,6.\%P + 10,5.\%As + 8,8.\%S \quad (5)$$

přičemž hodnota  $I_s \leq 0,50$  znamená, že obsah nežádoucích prvků se neprojevuje na plastických vlastnostech oceli za tepla [9], [10], [11], [12].

Vysoce čistá ocel se z hlediska požadavků na užité vlastnosti ocelových součástí pro energetiku vyznačuje požadavkem na velmi nízkou koncentrací řady dalších nežádoucích prvků. Z metalurgicky odstranitelných prvků se jedná o následující omezení:

Mn	$\leq 0.0400\text{hm.}\%$	Si	$\leq 0.0400\text{hm.}\%$
P	$\leq 0.0040\text{hm.}\%$	S	$\leq 0.0040\text{hm.}\%$
Al	$\leq 0.0150\text{hm.}\%$	O <sub>2</sub>	$\leq 0.0025\text{hm.}\%$
N <sub>2</sub>	$\leq 0.0100\text{hm.}\%$	H <sub>2</sub>	$\leq 0.0002\text{hm.}\%$

Ve skupině „Tramp Elements“ jsou koncentrace nežádoucích prvků omezovány následovně – obvyklé koncentrace v ocelovém odpadu uvádí údaj v závorce:

As	$\leq 0.0080\text{hm.}\%$	(0.0030 až 0.0170)hm.%
Cu	$\leq 0.1200\text{hm.}\%$	(0.0500 až 0.4000)hm.%
Sn	$\leq 0.0050\text{hm.}\%$	(0.0020 až 0.0350)hm.%
Sb	$\leq 0.0020\text{hm.}\%$	(0.0020 až 0.0130)hm.%

Z uvedených údajů vyplývá, že s ohledem na metalurgické možnosti je dosažení chemické čistoty oceli možné snižováním neželezných kovů výběrem kovonosné vsázky a pomocných materiálů. Koncentrace metalurgicky odstranitelných nežádoucích prvků pak lze snižovat s využitím optimalizovaných technologických procesů [\[13\]](#), [\[14\]](#), [\[15\]](#).

## 2.2 Metalografická čistota oceli

Užité vlastnosti oceli výrazně závisí nejen na úrovni znečištění nežádoucími prvky, ale rovněž i na míře znečištění nekovovými vměstky - **metalografické čistotě oceli**.

Stanovení úrovně znečištění oceli je prováděno metalografickým hodnocením dle řady norem, přičemž se obvykle hodnotí velikost, tvar a počet nekovových vměstků. Podle základního členění se nekovové vměstky rozdělují na oxidy a sulfidy. V některých případech lze považovat za nečistoty také nitridy a karbonitridy.

Pro vysoce čisté oceli není stanoveno konkrétní kritérium metalografické čistoty. Znečištění oceli nekovovými vměstky ovlivňuje užité a technologické vlastnosti ocelí. Při tváření ocelí za tepla i za studena se přítomnost nekovových vměstků, endogenních i exogenních, podílí na zhoršení plastických vlastností základního materiálu. Na základě obdobných principů přítomnost nekovových vměstků ovlivňuje úroveň užitných vlastností

ocelových výrobků. S ohledem na chemické složení a vlastnosti nekovových vměstků v závislosti na teplotě je možné předpokládat jejich vliv na plasticitu oceli [16]:

*a) Vměstky typu MeO (MnO, FeO)*

Plasticita vměstků se snižuje se zvyšující teplotou.

*b) Vměstky typu Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*

Vměsky tvrdé – nepodléhají deformaci. Při vysokých deformacích dochází k mechanickému oddělení vměstku od matrice.

*c) Vměstky typu AO . Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*

Plasticita velmi nízká, vměsky tvrdé, podléhají deformaci za vysokých teplot tváření, dochází k mechanickému oddělení vměstku od matrice.

*d) Vměstky typu MeO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>)*

Plasticita nízká, vměsky tvrdé a křehké. Dochází k mechanickému porušení soudržnosti vměstku a oddělení částic vměstku od matrice.

*e) Sulfidické vměstky*

Dobrá plasticita v závislosti na typu sulfidu. Pozitivní vliv modifikace sulfidických vměstků vápníkem nebo kovy vzácných zemin.

Z uvedených skutečností je patrný negativní vliv nekovových vměstků na plastické vlastnosti oceli v podmínkách tváření. Znečištění oceli nekovovými vměstky má současně vliv na užité vlastnosti ocelí. Přestože pro výrobu vysoce čistých ocelí nejsou definovány konkrétní mezní úrovně znečištění oceli nekovovými vměstky, stupeň znečištění se výrazně projeví na dosažených mechanických vlastnostech oceli, zejména odolnosti materiálu proti křehkému porušení [16], [17], [18], [19].

V praktických podmínkách je tedy nezbytné metalografickou čistotu materiálu kontrolovat. Dosažení vysoké čistoty oceli může být při výrobě limitováno stanovením mezních koncentrací prvků znečišťujících ocel tvorbou endogenních nekovových vměstků, tedy zejména koncentrací kyslíku a síry v oceli. Při dosažení nízkých koncentrací nežádoucích prvků je pak zajištěna odpovídající úroveň metalografické čistoty oceli.

## 2.3 Požadavky na chemické složení a vlastnosti vysoce čistých ocelí

Kvalitativní požadavky výrobků z vysoce čistých ocelí lze obecně definovat jako souhrn parametrů daných chemickým složením, mechanickými vlastnostmi prokazovanými

zkouškou tahem, zkouškou nárazové práce a stanovením přechodové teploty FATT  $T_{50}$ , tvrdostí dle Brinella, kontrolou makrostruktury, měřením zbytkového pnutí a zejména zkouškou ultrazvukem. Ve všech oblastech zkoušení je proti běžné jakosti oceli požadováno dosažení významně lepších hodnot mechanických vlastností a výrazně vyšší vnitřní čistoty oceli.

Příklady značení a základní požadavky na chemického složení vysoce čistých ocelí používaných na výrobu výkovků rotačních součástí plynových turbin uvádí tab. 1.

**Tab. 1: Značení a požadavky na chemického složení vysoce čistých ocelí [20], [21], [22]**

Jakost oceli	Norma		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	As	Sn	Sb	J faktor	B faktor
			(hm. %)											(ppm)				
16540	ČSN	min.	0.30	0.50	0.15	max.	max.	0.70	2.75	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-
		max.	0.40	0.80	0.40	0.035	0.035	1.10	3.25	-	0.40	-	-	-	-	-	-	-
28CrMoNiV49	DIN SEW 555	min.	0.25	0.30	max.	max.	max.	1.00	0.50	-	0.75	0.25	max.	-	-	-	-	-
		max.	0.30	0.80	0.15	0.010	0.007	1.30	0.70	-	1.00	0.35	0.010	-	-	-	-	-
B50A420	GE	min.	0.25	0.20	max.	max.	max.	1.30	2.50	max.	0.20	0.07	max.	max.	max.	max.	-	-
		max.	0.33	0.80	0.35	0.012	0.010	2.00	3.80	0.35	0.70	0.12	0.025	200	150	30	-	-
26NiCrMoV115	DIN SEW 555	min.	0.22	0.15	max.	max.	max.	1.20	2.40	-	0.25	0.05	max.	max.	max.	max.	-	-
		max.	0.32	0.30	0.10	0.007	0.005	1.80	3.10	-	0.45	0.15	0.010	100	100	50	-	-
26NiCrMoV145	DIN SEW 555	min.	0.26	max.	max.	max.	max.	1.60	3.50	max.	0.30	max.	max.	max.	max.	max.	-	max.
		max.	0.32	0.04	0.04	0.004	0.004	1.90	3.80	0.12	0.45	0.15	0.015	80	50	20	-	7
25NiCrMoV127	DIN SEW 555	min.	0.22	max.	max.	max.	max.	1.50	2.80	max.	0.40	0.05	max.	max.	max.	max.	max.	-
		max.	0.28	0.05	0.05	0.004	0.003	2.00	3.20	0.12	0.50	0.15	0.015	80	50	20	10	-
27NiCrMoV167	DIN SEW 555	min.	0.22	max.	max.	max.	max.	1.50	3.80	max.	0.40	0.05	max.	max.	max.	max.	max.	-
		max.	0.32	0.05	0.05	0.004	0.003	2.00	4.10	0.12	0.50	0.15	0.015	80	50	20	10	-

$$J \text{ faktor} = (Mn + Si) \cdot (P + Sn) \cdot 10^4$$

$$B \text{ faktor} = (10\%P + 5\%Sb + 4\%Sn + \%As) \cdot 10^2$$

Uvedené jakosti ocelí byly vyvinuty a jsou používány pro hřídele a disky uložení lopatek plynových turbin. Chemické složení dle norem a materiálových specifikací v tab. 1 je v řadě případů doplněno zvláštními požadavky odběratele, které obvykle zpřísňují chemické složení z hlediska koncentrace nežádoucích prvků.

Základní předpisy chemického složení mnohdy nevyžadují dosažení nízkých koncentrací nežádoucích prvků (Si, Mn, P, S, Cu, As, Sn, Sb), současně však výrobky z uvedených jakostí musí splňovat mechanické vlastnosti uvedené v tab. 2.

**Tab. 2: Požadavky na mechanické vlastnosti vysoce čistých ocelí [20], [21], [22]**

Jakost oceli		Mechanické vlastnosti (20°C)						FATT T <sub>50</sub> (°C)
		R <sub>p0,2</sub>	R <sub>m</sub>	A <sub>5</sub>	Z	KV	S <sub>H</sub>	
		(N·mm <sup>-2</sup> )	(N·mm <sup>-2</sup> )	(%)	(%)	(J)	(%)	
16 540	min.	685	835	16	40	78	-	-
	max.	min.	980	min.	min.	min.	-	-
28CrMoNiV49	min.	550	700	15	40	24	-	-
	max.	min.	850	min.	min.	min.	-	-
B50A420	min.	600	700	15	40	55	100	-74
	max.	min.	850	min.	min.	min.	min.	min.
26NiCrMoV115	min.	750	900	14	40	55	100	-70
	max.	min.	1 050	min.	min.	min.	min.	min.
26NiCrMoV145	min.	850	950	13	40	55	100	-70
	max.	min.	1 100	min.	min.	min.	min.	min.
25NiCrMoV127	min.	700	850	15	40	80	100	-80
	max.	min.	1 000	min.	min.	min.	min.	min.
27NiCrMoV167	min.	700	850	15	40	80	100	-90
	max.	min.	1 000	min.	min.	min.	min.	min.

Jak je zřejmé z tab. 2 mechanické vlastnosti v podélném směru ověřované obvykle ve vzdálenosti ¼ tloušťky výrobku od povrchu jsou pro uvedené jakosti obdobné. Zejména požadavky na přechodovou teplotu uvedené v tab. 2 předpokládají vysokou čistotu oceli danou úrovní znečištění oceli nekovovými vměstkami a přítomností prvků s negativním vlivem na houževnatost oceli (Si, Mn, P, S, Cu, As, Sn, Sb).

Uvedené příklady vysoce čistých ocelí představují zástupce konstrukčních materiálů pro rotační součásti energetických zařízení, která pracují v oblasti teplot přehřáté páry [23].

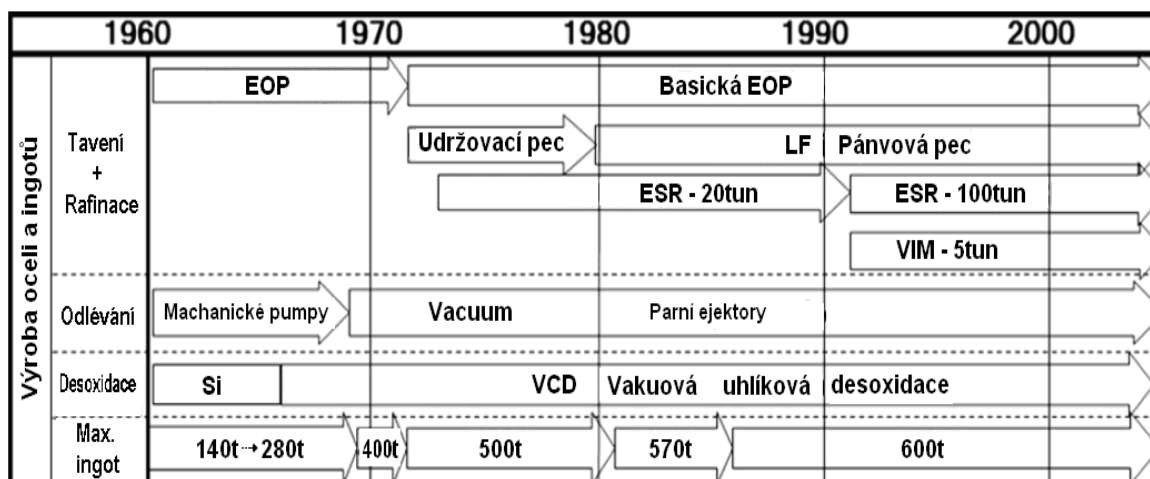
V průmyslové praxi je zřejmý trend přenosu požadavků kladených na oceli pro energetiku na mnohem širší sortiment vyráběných konstrukčních ocelí pro strojírenská zařízení.

Dosažení požadovaného chemického složení a mechanických vlastností vysoce čistých ocelí však nelze zajistit tradiční technologií výroby. Splnění kvalitativních požadavků vyžaduje optimalizaci technologie a zavedení nových technologických prvků. Přínosem rozvoje technologií je pak možnost jejich využití při výrobě celé řady konstrukčních ocelí.

## 2.4 Metalurgické možnosti výroby vysoce čistých ocelí

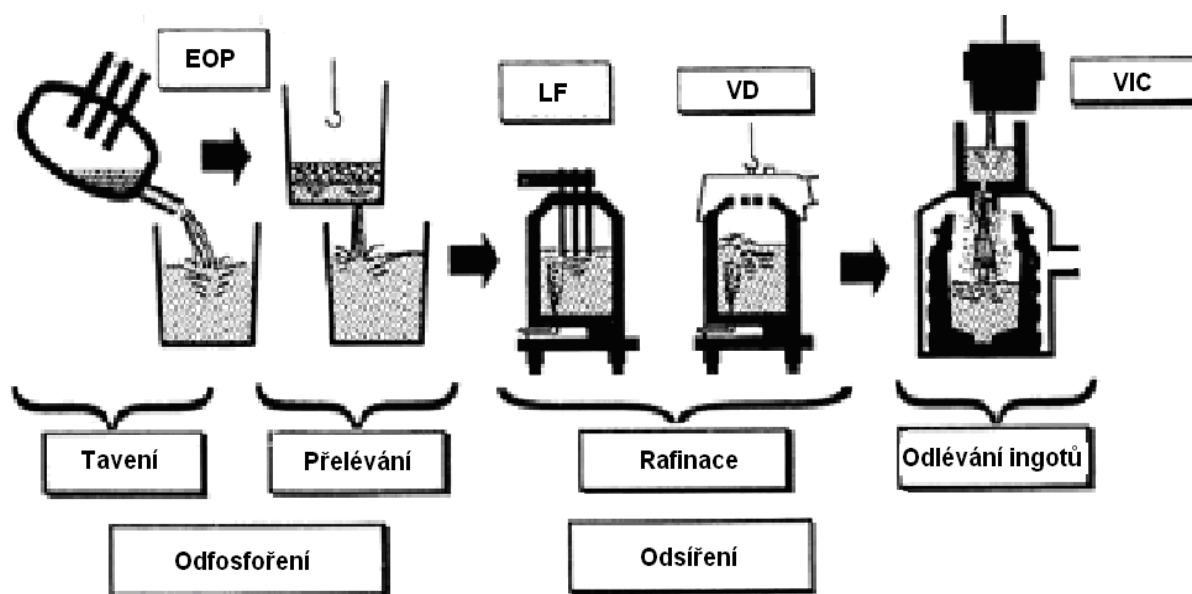
Realizace výroby vysoce čistých ocelí v podmínkách oceláren vybavených tavíciemi agregáty typu elektrické obloukové pece a zařízení sekundární metalurgie (LF, VD, ASEA, ESR, VAR apod.) vyžaduje úpravy stávajících nebo zavádění nových technologických prvků.

Z historického hlediska se vývoj vysoce čistých ocelí s rozvojem poznatků vědního oboru a technologických zařízení neustále posouvá k vyšším kvalitativním parametrům. Rozvoj technologických zařízení a technologického cyklu uvádí příklad vývoje výroby těžkých ingotů z vysoce čistých ocelí v japonské ocelárně JSW Muroran na obr. 2 [24].



Obr. 2: Vývoj výroby vysoce čistých ocelí v JSW Muroran (Jap.) [24]

Při uvážení možností soudobých technologií produkce běžných konstrukčních ocelí a přehledu na obr. 2 je zřejmé, že produkce vysoce čistých materiálů předpokládá řadu technických a technologických podmínek pro úspěšné dosažení požadovaných kvalitativních parametrů konečného výrobku. Příklad tradičního schéma technologického procesu zahrnující primární a sekundární metalurgii při výrobě vysoce čisté oceli uvádí obr. 3 [24].



Obr. 3: Schéma výroby vysoce čistých ocelí v JSW Muroran (Jap.) [24]

Z technologického procesu výroby vysoce čisté oceli na obr. 3 vyplývají základní technické požadavky na zařízení a technologie primární a sekundární metalurgie [24]. U výrobce vysoce čistých ocelí vybaveného elektrickou obloukovou pecí je z hlediska dalšího technického vybavení nezbytné zařízení pro ohřev a zpracování taveniny v rafinační pánvi s následným zpracováním oceli v podmínkách vakua. Vlastní technologie je pak otázkou specifických podmínek výrobce (hmotnost tekutého kovu, úroveň intenzifikace a technického vybavení tavícího zařízení, typ a možnosti zařízení sekundární metalurgie apod.).

Z hlediska technologických opatření při výrobě vysoce čistých ocelí se v oblasti primární metalurgie jedná zejména o zásahy do **skladby vsázky** a nezbytnost **optimalizace procesu oxidace** s cílem dosažení požadovaného chemického složení taveniny a nízkých koncentrací nežádoucích prvků (Mn, Si, P, Cu, As, Sn, Sb).

Na zařízení sekundární metalurgie se předpokládá **využití vysoce čistých legujících a struskotvorných přísad**. Samozřejmostí je rovněž zvládnutí technologie vakuové uhlíkové desoxidace (**VCD – Vacuum Carbon Deoxidation**), která při požadavku na nízké koncentrace základních desoxidačních prvků (Al, Si, Mn) umožňuje dosažení nízké koncentrace kyslíku v tavenině. Významným způsobem se na dosažené úrovni chemické a metalografické čistoty oceli podílí také **fáze dohotovení** oceli zpracované ve vakuu. Čistota oceli je spojena s otázkou způsobu konečné desoxidace taveniny, modifikace nekovových vměstků a **optimalizace doby i způsobu dmýchání inertního plynu** [25].

Výsledná kvalita oceli je přímo závislá nejen na průběhu celého procesu zpracování oceli na zařízení sekundární metalurgie, ale zásadně ji mohou v konečné fázi ovlivnit podmínky odlévání a tuhnutí ingotů. V případě, že není k dispozici zařízení pro odlévání ingotů ve vakuu, jak je uvedeno na obr. 3, je nutné řešit otázky sekundární oxidace proudu oceli a kvality licí keramiky. **Ochrana licího proudu** pro zamezení sekundární oxidace odlévané oceli a odpovídající **kvalita licí keramiky** jsou tak nezbytnou součástí technologie výroby vysoce čistých ocelí. Současně je třeba uvažovat **vliv způsobu odlévání a průběhu tuhnutí** na kvalitativní parametry výsledného výrobku [26], [27], [28], [29].

Další možnosti zvyšování kvality při výrobě vysoce čistých ocelí je z metalurgického hlediska možné spatřovat v technologiích **ESR (Electro Slag Remelting)** nebo **VAR (Vacuum Arc Remelting)**. Využití některého z uvedených procesů vyžaduje jednak



dostupnost dané technologie, ale s ohledem na vysoké zpracovací náklady také ochotu odběratele finálního výrobku akceptovat výrazně vyšší cenu [30], [31].

Kromě optimalizace skladby vsázky a dosažení nízké koncentrace nežádoucích prvků v oceli, následné technologie zpracování na zařízení primární a sekundární metalurgie, sehrává významnou roli v úrovni dosahovaných kvalitativních parametrů vysoce čistých ocelí proces dohotovení, zahrnující rafinaci taveniny vápníkem společně se zajištěním podmínek pro flotaci vměstků dmýcháním inertního plynu dnem rafinační pánve.

Dosažení vysoké metalografické čistoty při výrobě ingotů z oceli zpracované na zařízení primární a sekundární metalurgie technologií EOP – LF – VD předpokládá, kromě zajištění nízké koncentrace kyslíku a síry v tavenině, také vhodné podmínky odlévání. Odlévání oceli do kokil včetně tuhnutí ingotů představuje z hlediska kvality proces s významným potenciálem vlivu na úroveň dosažené metalografické čistoty a struktury výsledného výrobku.

## **2.4.1 Znečištění oceli neželeznými kovy**

Pro tvorbu kovové vsázky je při výrobě oceli běžně využíváno surovin, které jsou znečištěny nežádoucími prvky. Pokud není možné tyto nežádoucí prvky odstranit běžnými metalurgickými procesy, jejich koncentrace při recyklaci vykazuje vzestupný trend. Dochází tak k postupné degradaci chemické čistoty oceli.

### **2.4.1.1 Recyklace – zdroje reziduálních prvků v oceli**

Přestože je vliv nežádoucích prvků na užitné vlastnosti výrobku v zásadě negativní, při výrobě běžných konstrukčních ocelí se jejich koncentrace sledují jen výjimečně.

Neželezné kovy je možné z hlediska výskytu v ocelovém šrotu rozdělit do tří skupin: neželezné kovy v čistém stavu, kovy pro povrchovou úpravu a pájky nebo jako legující prvky ve slitinách a ocelích. Při recyklaci obvykle neprobíhá dostatečné třídění materiálu a dochází k neustálému vnášení potenciálních zdrojů nežádoucích prvků do procesu výroby a zpracování oceli. Tab. 3 uvádí příklady zdrojů nežádoucích prvků, které se při nesprávném třídění mohou vyskytovat v ocelovém šrotu. [32]



**Tab. 3: Hlavní zdroje nežádoucích prvků [32]**

Prvek	Zdroje
Cu	Bronzy, mosazi, legované oceli, vodiče, chladiče, elektromotory...
Sn	Bronzy, pájky, konzervy...
As	Surové železo, elektronika...
Sb	Ložiskové oceli, pájky, baterie, plechy, střešní krytiny, barviva...
Pb	Bronzy, baterie, pájky...
Zn	Mosazi, zinkované plechy, baterie, barviva...

Na základě přehledu v tab. 3 lze předpokládat vysoké riziko znečištění ocelového šrotu zejména mědí a cínem. Ocelový šrot je však stále základním zdrojem železa pro výrobu oceli v elektrické obloukové peci a jediný způsob jak zhodnotit tuto kvalitní surovinu je snaha o neustálé zlepšování procesu třídění a kontroly.

Tab. 4 uvádí příklady zjištěných koncentrací mědi a cínu v surovinách obvykle využívaných pro vsázku v elektrických obloukových pecích, rozdělené podle původu nebo druhu suroviny [32].

**Tab. 4: Koncentrace mědi a cínu v surovinách používaných pro vsázku EOP [32]**

Druh			Koncentrace (hm.%)	
			Cu	Sn
SŽ			0.010	0.0020
Šrot	Vlastní ocelářský šrot		0.027	0.0020
	Zpracovací strojírenský šrot		0.021	0.0100
	Recyklace	Konzervy	0.050	0.1280
		Těžký šrot	0.234	0.0170
		Automobilový	0.230	0.0520

Definování úrovně znečištění ocelového šrotu podle původu je velmi obtížné. Skutečné koncentrace lze zjistit až po roztavení kovové vsázky a provedení chemické analýzy taveniny.

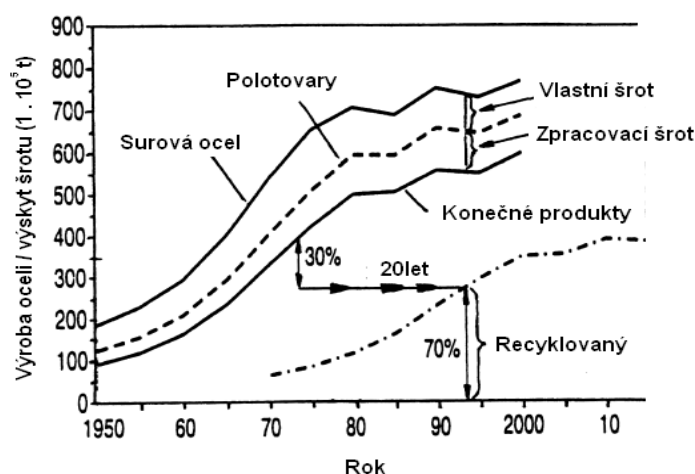
Příklad ročních průměrných koncentrací nežádoucích prvků v tavenině po roztavení základní vsázky v ocelárně využívající v plném rozsahu výroby ocelový šrot běžné kvality v porovnání s hodnotami koncentrací nežádoucích prvků zjištěných v šředrovém šrotu ze zpracování vybraných částí automobilů (karoserie a kovové díly vozů) uvádí tab. 5 [33].

**Tab. 5: Koncentrace nežádoucích prvků v ocelovém a automobilovém šrotu**

	Počet taveb	Koncentrace (hm.%)			
		Cu	Sn	As	Sb
Rok 2009	> 2000	0.138	0.0088	0.0067	0.0031
Rok 2010	> 2200	0.119	0.0077	0.0056	0.0028
Automobilový	5	0.160	0.0202	0.0110	0.0026

Jak plyne z tab. 4, 5 současné hospodaření s kovovými materiály nezajišťuje dostatečné třídění a ocelový šrot je tak významným zdrojem nežádoucích prvků, zejména mědi a cínu.

Šrot zpracovaný a upravený jako druhotná surovina pak z hlediska původu zahrnuje neustále se zvyšující podíl železného odpadu ze šrotovaných automobilů a použitých povrchově upravených, železných potravinářských a nápojových obalů. Důvodem je nejen široká oblast zdrojů recyklace oceli, ale zejména masové nasazení moderních zpracovacích, vysoce kapacitních zařízení pro úpravu starého, amortizačního kovového odpadu a komunálního odpadu [32], [33]. Obr. 4. uvádí interakci mezi světovou výrobou oceli a zdrojem ocelového šrotu [34].



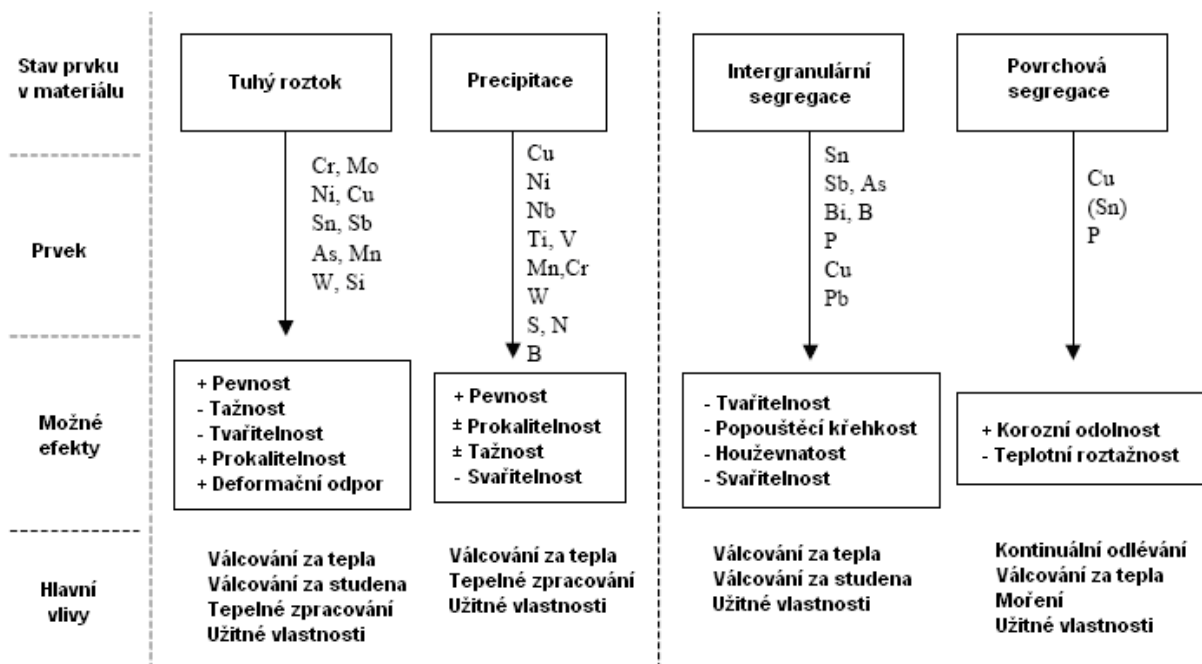
**Obr. 4:** Světová výroba oceli a výskyt ocelového šrotu [34]

Podle obr. 4 je zřejmé, že výskyt recyklovaného šrotu pro výrobu oceli závisí na celkové předchozí produkci ocelových výrobků, přičemž se předpokládá recyklace 70% z původního objemu výrobků a životní cyklus výrobků v průměru 20let. Současné zdroje recyklovaného šrotu tedy odpovídají úrovni produkce začátku 90. let dvacátého století [34].

Z hodnocení kvality a výskytu obvyklých vsázkových surovin pro elektrické obloukové pece je zřejmé, že vzhledem k zjištěným úrovním obsahu mědi, arsenu, cínu a antimonu, které značně převyšují limitní povolené koncentrace v ocelích určených pro výrobu komponent energetických zařízení, nevyhovují uvažované druhy ocelového odpadu požadavkům na základní kovovou vsázku. Vhodné suroviny s vysokou chemickou čistotou je možné hledat pouze v průmyslové výrobě a zpracování oceli, zejména v technologických cyklech využívajících primární zdroj železa – železnou rudu.

### 2.4.1.2 Vliv reziduálních prvků na vlastnosti ocelí

S rozvojem analytických metod se výzkum intenzivně věnuje stanovení vlivu legujících a doprovodných prvků na strukturu a vlastnosti ocelí [2], [7], [35]. Jednotlivé práce přispívají k souhrnnému pohledu na problematiku prvků obsažených v oceli. Obecné hodnocení efektu legujících a doprovodných prvků v oceli uvádí obr. 5 [32].



Obr. 5: Vliv legujících a doprovodných prvků na strukturu a vlastnosti ocelí [32]

Obr. 5 dokládá výsledky literární studie prací, které se zabývaly hodnocením efektu legujících a doprovodných prvků. Ze závěrů je zřejmý pozitivní (+) a negativní (–) vliv prvků, zejména P, Cu, Sn, As, Sb, na technologické a užitné vlastnosti oceli.

Změna popouštěcí křehkosti a houževnatosti souvisí s úrovní segregace, která je dána hodnotami rovnovážných rozdělovacích koeficientů prvků obsažených v oceli. Rovnovážný rozdělovací koeficient je obecně definován rovnicí:

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (6)$$

kde

$C_S$  – koncentrace příměsi v tuhé fázi (krystalu)

$C_L$  – koncentrace příměsi v tavenině na mezifázovém rozhraní

Pro jednotlivé prvky byly stanoveny hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů uvedené v tab. 6.

**Tab. 6: Rovnovážné rozdělovací koeficienty významných prvků obsažených v oceli [36]**

	O	B	S	P	C	H	N	Zr	Ti	Al	Mo	Si	Mn	Cr
$K_0$	0.02	0.03	0.05	0.15	0.2	0.27	0.38	0.5	0.6	0.6	0.7	0.84	0.85	0.97

Hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů uvedené v tab. 6, platí pro podmínky tuhnutí oceli v oblasti teplot umožňujících přítomnost krystalu v tavenině. Současně je uvažována nulová hodnota rychlosti krystalizace. Hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů tedy platí při podmínkách, které při dendritické krystalizaci nejsou splněny.

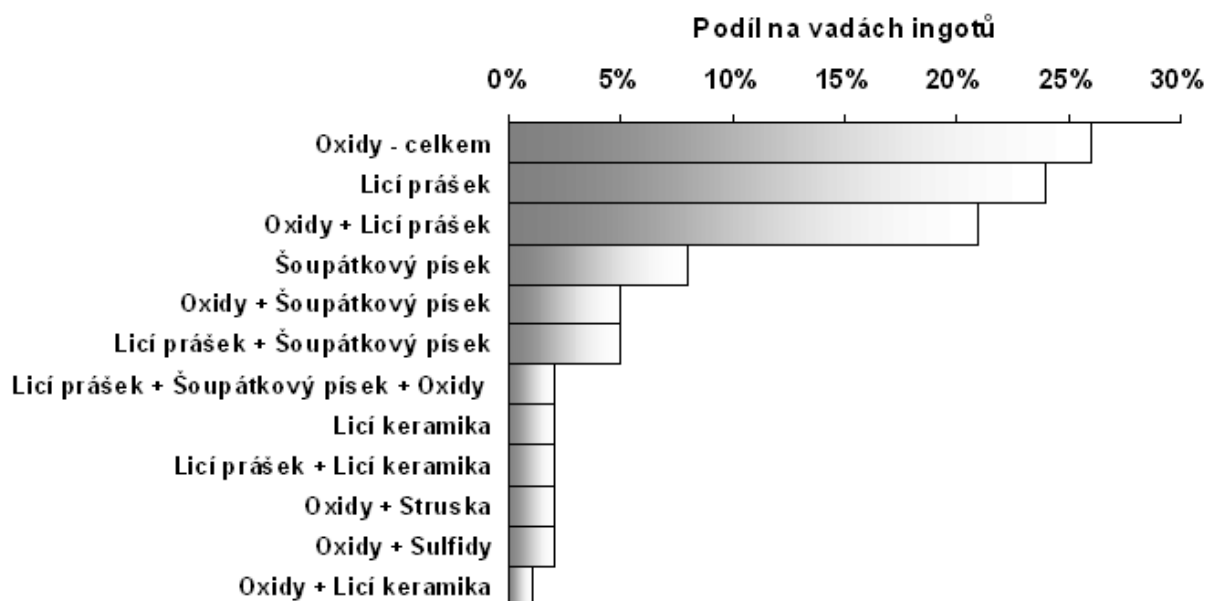
Jak vyplývá z hodnot uvedených v tab. 6, rozdělovací koeficienty dosahují hodnot  $K_0 < 1$ , takže uvedené prvky obsažené v oceli jsou eutektického typu. Rozdělovací koeficient kyslíku, síry, fosforu, ale i uhlíku mají nejnižší hodnoty a tedy lze předpokládat nejvyšší změnu koncentrace na mezifázovém rozhraní krystalu a taveniny [36].

Je zřejmé, že při tuhnutí oceli dochází k rozdělení prvků mezi tekutou a tuhou fází, které je příčinou chemické heterogenity odlévaného ingotu. Stupeň chemické heterogenity pak ovlivňuje technologické a užité vlastnosti výsledného ocelového výrobku.

#### 2.4.2 Znečištění oceli nekovovými vměstky

Požadavky na technologii výroby ingotů souvisí s vytvořením předpokladů pro snížení rizika znečištění oceli exogenními vměstky z procesu zpracování oceli (struska, eroze vyzdívkových materiálů apod.) a následně z procesu odlévání oceli do kokil (šoupátkové písky, sekundární oxidace oceli, keramické materiály vtokové soustavy, licí prášky, exotermické obklady, zásypy apod.).

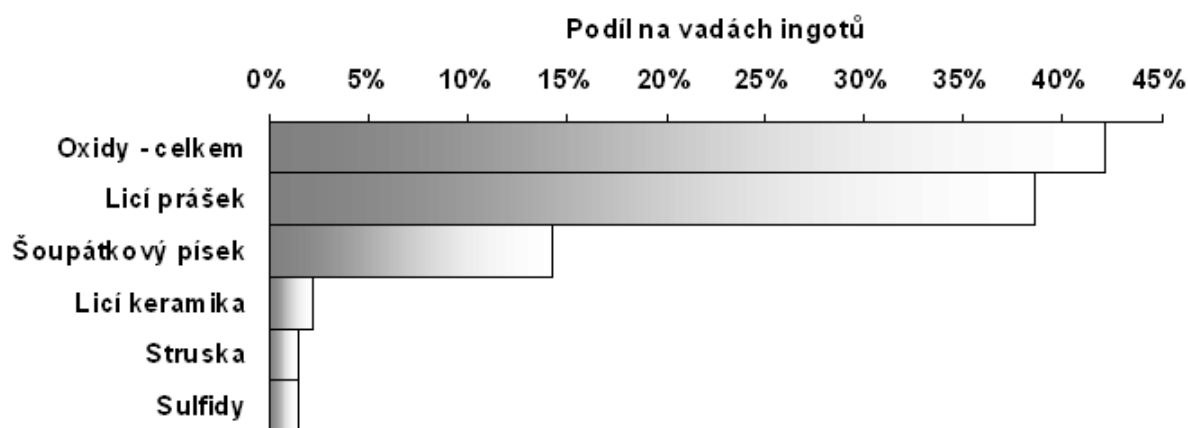
Rozbory a hodnocení zdrojů znečištění oceli při odlévání ingotů ve společnosti Deutsche Edelstahlwerke v práci prezentované v roce 2008 [37] přispěly k rozdělení příčin znečištění s ohledem na výskyt vad podle obr. 6.



**Obr. 6: Zdroje nekovových vměstků z procesu odlévání ingotů [37]**

Zdroj nekovových vměstků označený jako „Oxidy“ zahrnuje vady spojené s výskytem nekovových vměstků na bázi kyslíku, přičemž původ vměstků není v práci upřesněn. Může se jednat o produkty sekundární oxidace nebo znečištění ve vazbě na ostatní uvedené příčiny (licí prášek, šoupátkový písek, licí keramika).

Výpočtem souhrnného podílu jednotlivých zdrojů znečištění oceli při odlévání ingotů podle údajů na obr. 6 získáme řazení příčin znečištění oceli uvedené na obr. 7.



**Obr. 7: Podíl příčin výskytu nekovových vměstků z procesu odlévání ingotů**

Z obr. 7 jsou patrné hlavní příčiny výskytu nekovových vměstků při výrobě ocelových ingotů. Na základě uvedených výsledků analýzy příčin výskytu nekovových vměstků je možné považovat za hlavní problém při výrobě ingotů sekundární oxidaci oceli a způsob

odlévání ve vazbě na podmínky pro zanášení licích prášků a šoupátkového písku do těla ingotu. Současně lze konstatovat, že v případě společnosti Deutsche Edelstahlwerke byly rovněž úspěšně řešeny otázky spojené s úrovní koncentrace síry v oceli, či rizikem zanášení strusky do odlévané oceli a kvalitou licí keramiky [37].

Kvantitativní hodnocení metalurgických vlivů na výslednou metalurgickou čistotu společnosti Deutsche Edelstahlwerke předkládá požadavky na řešení soudobého způsobu odlévání v návaznosti na proudění taveniny v kokile při současné aplikaci licích prášků na hladinu odlévaného kovu.

Výroba vysoce čistých ocelí dále vyžaduje řešení problematiky sekundární oxidace jednak z pohledu ochrany odlévaného kovu před kontaktem s okolní atmosférou a jednak výběrem vhodné licí keramiky vtokové soustavy odolné proti chemickému a tepelnému namáhání tekutou ocelí.

Základní požadavek na zajištění kvality výsledného ingotu z vysoce čisté oceli zůstává v oblasti výroby a rafinace oceli na zařízení sekundární metalurgie.

#### **2.4.2.1 Rafinace oceli na zařízení sekundární metalurgie**

Návrh postupu zpracování oceli na zařízeních sekundární metalurgie zahrnuje řadu technologických kroků, které v součinnosti umožňují dosažení požadované kvality tekuté oceli před vlastním odléváním do kokil.

Z pohledu technologických kroků ve vazbě na požadavky dosažení vysoké chemické a metalografické čistoty taveniny přelévané z elektrické obloukové pece do rafinační pánve, vyžaduje tradiční technologie řadu změn. Při respektování požadavků na chemické složení vysoce čistých ocelí, nelze však vždy aplikovat obvyklé technologické kroky.

Při uvážení možností současné technologie výroby oceli a nároků na produkci vysoce čistých ocelí, vyvstávají základní požadavky na optimalizaci stávajících postupů zpracování na zařízeních sekundární metalurgie, pro zajištění požadovaných kvalitativních parametrů taveniny:

- Eliminovat možné zdroje znečištění taveniny nežádoucími prvky.
- Zajistit podmínky pro hlubokou desoxidaci a odsíření oceli.
- Finální rafinací zaručit dosažení požadované metalografické čistoty.

Uvedené požadavky předpokládají zavedení řady technologických kroků, které v souladu s chemickým složením oceli a úrovní technologického zařízení ve svém důsledku zabezpečí plynulou výrobu vysoce čistých ocelí s odpovídající mírou variability výsledků a dostatečnou provozní jistotou.

**Možné zdroje nežádoucích prvků** (Mn, Si, Al, P, Sb, Sn, As) na zařízeních sekundární metalurgie lze rozdělit do čtyř hlavních oblastí:

- pecní struska (EOP)
- feroslitiny a legující přísady
- struskové přísady
- vyzdívky

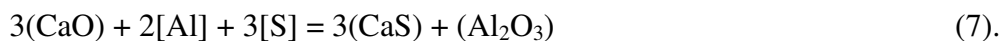
Pecní struska je potenciální zdroj oxidů manganu a fosforu, které se za podmínek zpracování na zařízení sekundární metalurgie redukují a přechází do oceli. V případě kdy není možné provádět odpich oceli z elektrické obloukové pece bez zamezení vniku pecní strusky do rafinační pánve se vyžaduje technologie odpichu neuklidněné oceli. Předběžné snížení podílu pecní strusky v rafinační pánvi lze provádět stažením strusky ve výrobním agregátu před odpichem nebo následným odstranění strusky buď přeléváním z odpichové do rafinační pánve nebo stahováním strusky z hladiny oceli v rafinační pánvi.

Feroslitiny a legující přísady, kromě základních složek, mohou obsahovat určité koncentrace nežádoucích prvků (P, Sb, Sn, As) v závislosti na kvalitě rudného zdroje, způsobu výroby a úrovni rafinačních procesů [38], [39]. V případě hlavních legujících prvků ve vysoce čistých ocelí (Cr, Mo, Ni) vyžaduje výroba náhradu tradičních feroslitin čistými kovy (Cr, Mo, Ni). Pro legování prvků, které jsou v oceli obsaženy v nízkých koncentracích, lze využít feroslitin s kontrolovaným obsahem nežádoucích prvků.

Přísady pro tvorbu strusky (vápno, syntetické strusky a ostatní zdroje  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) z hlediska požadavků na vysoce čisté oceli nepředstavují významné zdroje znečištění oceli nežádoucími prvky.

Obdobně vyzdívky rafinačních pánví pro zpracování oceli na zařízení sekundární metalurgie neobsahují koncentrace nežádoucích prvků na takové úrovni, která by znamenala riziko chemického znečištění taveniny.

**Metalurgické možnosti hluboké desoxidace a odsíření oceli** vychází ze zajištění termodynamických a kinetických podmínek pro průběh požadovaných reakcí. Reakci odsíření lze pomocí molekulární teorie vyjádřit rovnicí:



Proces odsíření podle rovnice 7 předpokládá přítomnost volného oxidu vápenatého ve strusce a volného hliníku v oceli. Z hlediska iontové teorie je možné průběh odsíření zapsat rovnicí:



a rovnovážnou konstantu reakce vyjadřuje rovnice:

$$K_s = \frac{a_{[\text{O}]} \cdot a_{(\text{S}^{2-})}}{a_{[\text{S}]} \cdot a_{(\text{O}^{2-})}} \quad (9).$$

Rovnice 8 popisuje proces odsíření přechodem síry z kovu do strusky za současného přechodu kyslíku ze strusky do kovu. Předpokladem pro úspěšné odsíření je z hlediska kyslíku tedy vysoká aktivita aniontů kyslíku ve strusce a nízká koncentrace kyslíku v oceli. Na odsíření oceli má dále pozitivní vliv zvýšená teplota, která ovlivňuje termodynamiku procesu a snižuje viskozitu strusky i kovu [40].

Rozložení síry mezi kovem a struskou udává rozdělovací koeficient síry:

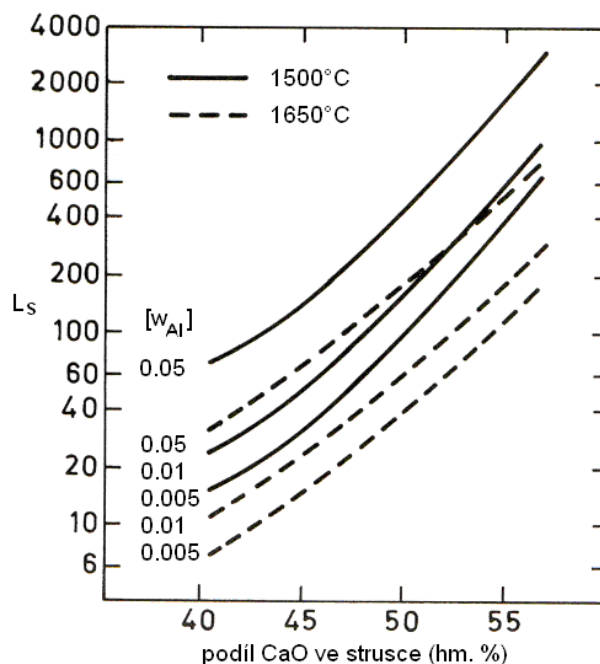
$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} \quad (10).$$

Rozdělovací koeficient vyjadřuje stupeň odsíření oceli, přičemž dosažené reálné hodnoty závisí na souhrnu podmínek průběhu zpracování taveniny.

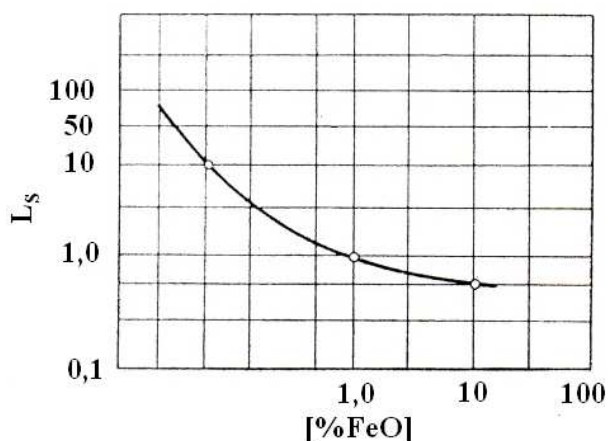
Obr. 8 uvádí příklad vlivu podílu CaO v zásadité strusce na bázi CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a teploty kovu na stupeň odsíření ve vazbě na koncentraci hliníku v oceli [40].

Obr. 9 pak dokládá závislost rozdělovacího koeficientu síry na stupni desoxidace daném obsahem FeO ve strusce [41].





**Obr. 8:** Závislost  $L_S$  na obsahu CaO ve strusce a koncentraci Al v oceli [40]



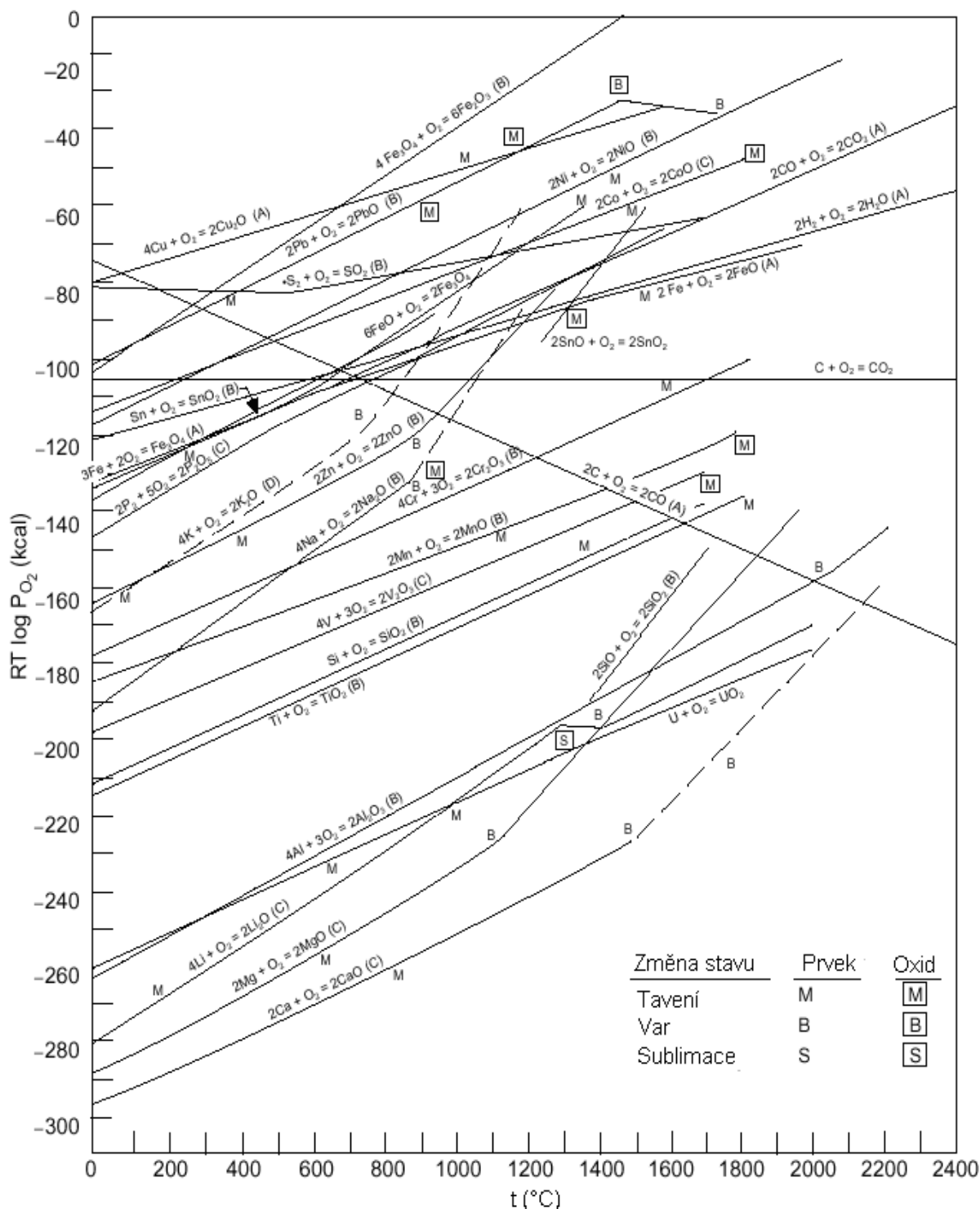
**Obr. 9:** Závislost  $L_S$  na obsahu FeO ve strusce [41]

Jak vyplývá z rovnic pro průběh odsíření a z obr. 8, 9, dosažení velmi nízké koncentrace síry v hotové oceli ( $S < 0.0040 \text{ hm. \%}$ ) vyžaduje kromě jiného dokonalou desoxidaci oceli, přičemž stupeň odsíření je rovněž závislý na teplotě kovu a chemickém složení strusky [40], [41].

Jak je zřejmé z uvedených skutečností, odsíření vysoce čistých ocelí s požadavky na nízkou koncentraci desoxidačních prvků (Al, Si, Mn) představuje významnou problematiku.

Proces výroby vysoce čistých ocelí pro dosažení nízké koncentrace kyslíku v tavenině předpokládá proces desoxidace uhlíkem (VCD – Vacuum Carbon Desoxidation). Desoxidace

oceli je řízena závislostí změny Gibbsovy energie ( $\Delta G$ ) oxidů na teplotě a tlaku. Ellinghamův diagram na obr. 10 uvádí teplotní závislost změny Gibbsovy energie ( $\Delta G$ ) oxidů metalurgicky významných prvků při tlaku 0,1MPa [40].



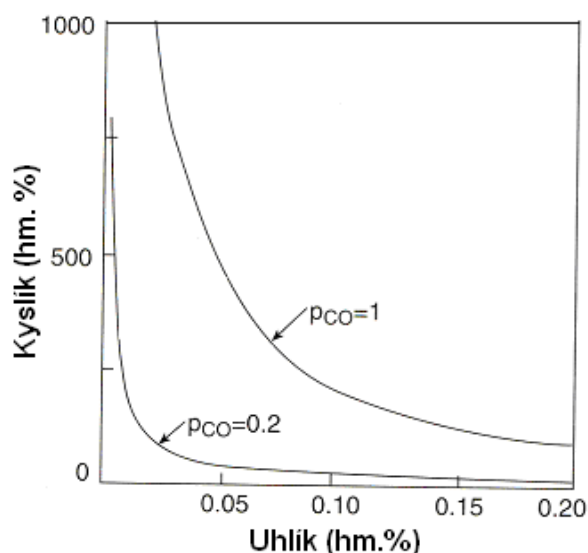
Obr. 10: Ellinghamův diagram pro metalurgicky významné oxidy [40]

Jak je patrné Ellinghamova diagramu na obr. 10, pouhou přítomností uhlíku v tavenině nelze za atmosférického tlaku dosáhnout desoxidační účinnosti hliníku a vápníku.

Zvýšení desoxidační schopnosti uhlíku je možné snížením tlaku. Proces desoxidace uhlíkem je popsán rovnicí:



kde uhlík a kyslík je rozpuštěn v kovové tavenině a produktem reakce je plyný oxid uhelnatý. Vzhledem k tomu, že produktem reakce je plyn, snížení tlaku posouvá rovnováhu směrem k produktu reakce. Závislost změny tlaku na rovnovážný obsah kyslíku a uhlíku v železe uvádí obr. 11.

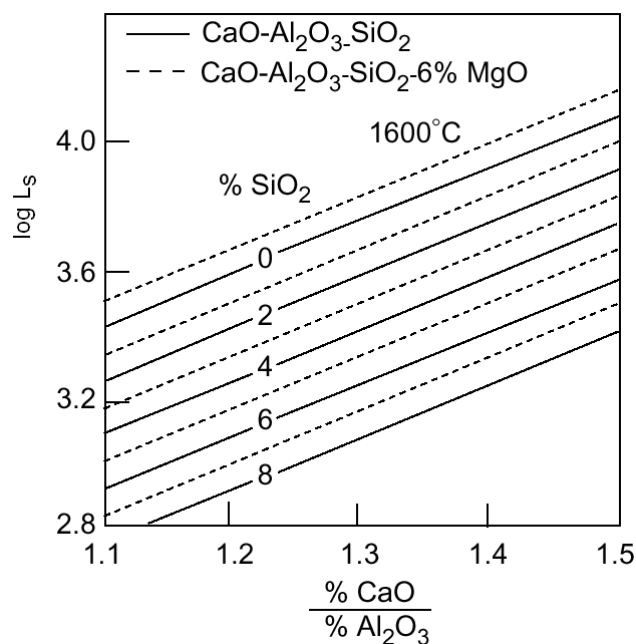


**Obr. 11: Rovnovážný diagram C – O:  $p_{CO} = 0,10\text{MPa}$  resp.  $p_{CO} = 0,02\text{MPa}$  ( $1600^\circ\text{C}$ ) [40]**

Zpracování oceli za sníženého tlaku procesem VCD, dle diagramu na obr. 11, umožňuje dosažení velmi nízkých koncentrací kyslíku. Snížení koncentrace uhlíku při procesu desoxidace vyjádřené v stechiometrickém poměru vyplývá z rovnice:

$$\Delta[O] = \left(\frac{12}{16}\right)\Delta C = \left(\frac{3}{4}\right)\Delta C \quad (12).$$

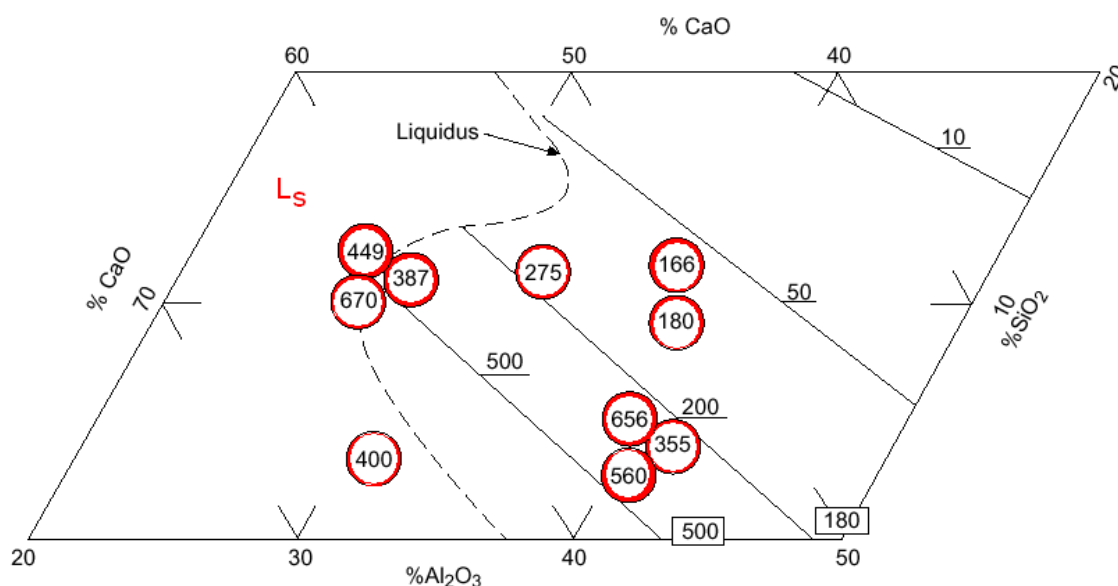
Při procesu VCD tedy dochází k současnému snížení koncentrace kyslíku i uhlíku. Z hlediska odsíření oceli je nízká koncentrace kyslíku v oceli pouze jedním z nezbytných předpokladů. Významným způsobem ovlivňuje proces odsíření také chemické složení strusky. Obr. 12 dokládá vliv chemického složení rafinační strusky na hodnotu rozdělovacího koeficientu síry.



**Obr. 12:** Vliv chemického složení strusky na hodnotu rozdělovacího koeficientu síry

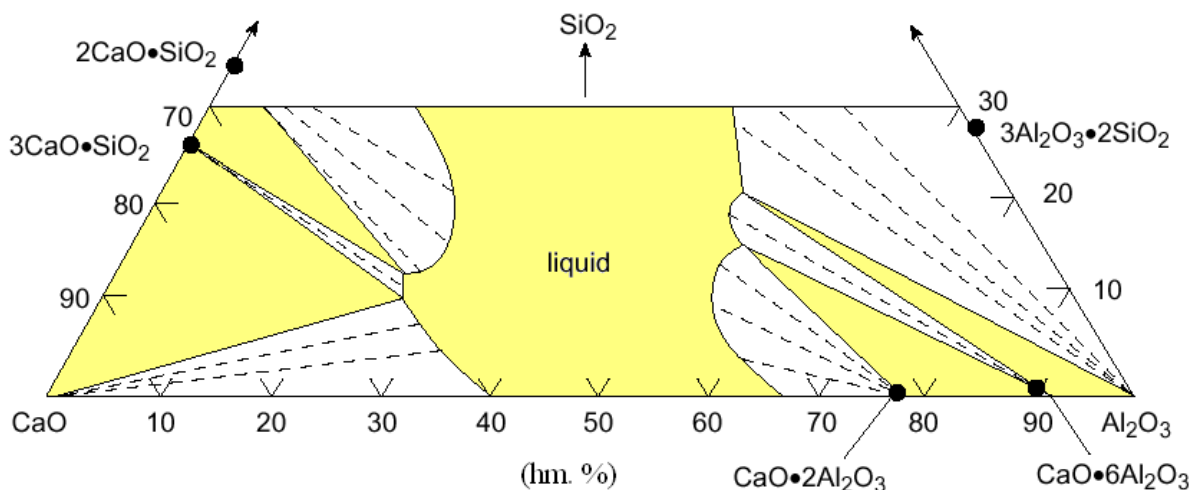
Z obr. 12 vyplývá vliv chemického složení strusek v systému  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  resp.  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-6\%\text{MgO}$  na dosažený stupeň odsíření. Patrný je pozitivní vliv poměru  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a negativní působení přítomnosti oxidů křemíku a hořčíku ve strusce [40].

Hodnoty rozdělovacího koeficientu síry na obr. 13 zanesené v diagramu ternárního systému  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  pro teplotu  $1600^\circ\text{C}$  umožňují definovat optimální chemické složení strusky pro zpracování vysoce čistých ocelí.



**Obr. 13:** Hodnoty  $L_s$  v diagramu systému  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  pro teplotu  $1600^\circ\text{C}$  [40]

Jak dokládá obr. 13 při stanovení optimálního chemického složení strusky při zpracování na zařízení sekundární metalurgie je pro dosažení vysokého rozdělovacího koeficientu nutno pracovat s tekutou struskou. Obr. 14 uvádí fázový digram ternárního systému  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  pro teplotu  $1600^\circ\text{C}$  s vyznačením oblastí tekuté fáze.



**Obr. 14: Diagram ternárního systému  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  pro teplotu  $1600^\circ\text{C}$  [40]**

Z obr. 12 až 14 vyplývají základní předpoklady pro optimalizaci chemického složení strusky. Cílem návrhu struskového režimu při zpracování na zřízení sekundární metalurgie je tedy dosažení následujících koncentrací základních složek strusky:

$$\text{CaO} = (50 \text{ až } 60)\text{hm.}\% \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = (20 \text{ až } 30)\text{hm}\% \quad \text{SiO}_2 + \text{MgO} < 10\text{hm.}\%$$

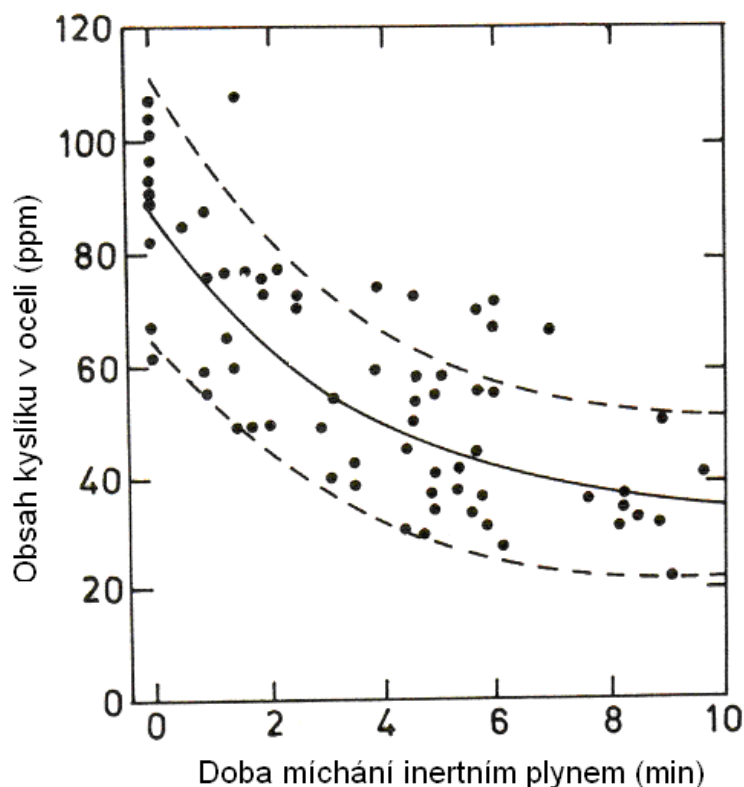
Současně je nezbytné dosažení nízké koncentrace oxidů železa, která by neměla přesahovat úroveň  $1,0\text{hm.}\%$ .

Vzhledem k tomu, že spolu s dalšími prvky se síra a kyslík podílí na vzniku endogenních vměstků v oceli, je nutné v průběhu výroby kontrolovat úroveň řízení metalurgického procesu analýzami chemického složení taveniny a případně i strusky. Výsledná metalografická čistota oceli kontrolovaná na hotovém výrobku však není pouze otázkou dosažení nízké koncentrace kyslíku a síry při zpracování taveniny ve vakuu.

Dosažená úroveň metalografické čistoty významně souvisí také s finální rafinací oceli vápníkem při současném dmýchání inertního plynu do okamžiku odlévání ingotů [40], [42].

Koncentraci kyslíku v oceli je možné i po ukončení zpracování taveniny ve vakuu nadále snižovat. Jak dokládá obr. 15, obsah kyslíku v tavenině se mění v závislosti na době

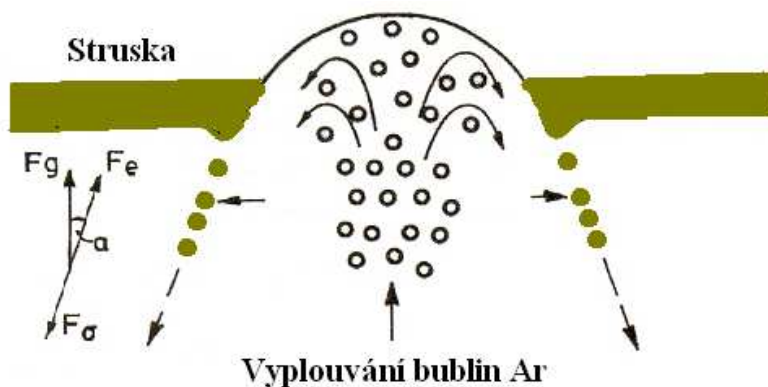
míchání taveniny inertním plynem přes porézní tvárnici umístěnou ve dně rafinační pánve [40].



**Obr. 15: Závislost koncentrace kyslíku v oceli na době míchání taveniny inertním plynem [40]**

Ve fázi zpracování oceli na zařízení VD dochází při vysoké intenzitě dmýchání inertního plynu k významnému míchání taveniny a strusky. Struska tvořená v převážné míře oxidy je následkem emulgace s tekutým kovem příčinou zvyšování množství oxidických vměstků v tavenině. Po ukončení procesu VD je proto nezbytné zajistit vhodné podmínky pro vyplouvání nekovových vměstků z oceli a jejich zachycení ve strusce. Účinnost čištění taveniny pak přímo závisí na intenzitě a způsobu dmýchání inertního plynu, která v ideálním případě pro danou fázi zpracování vyžaduje velký objem drobných bublinek inertního plynu. Dále pak je podmíněna celkovou dobou míchání taveniny, jak dokladuje obr. 15.

Při nesprávně řízeném procesu míchání taveniny inertním plynem může naopak docházet k znečištění oceli. Příklad nevhodných podmínek při čištění oceli uvádí obr. 16 [43].



**Obr. 16: Princip znečištění taveniny struskou při nevhodném míchání inertním plynem [43]**

Obr. 16 popisuje dva základní mechanismy možného znečištění taveniny při finálním čištění oceli inertním plynem. Jednak může docházet k zanášení částic strusky do taveniny a současně k sekundární oxidaci odkryté hladiny kovu. K zanášení částic strusky dochází na fázovém rozhraní strusky a kovu díky emulgaci v místě vysokého proudění taveniny [43]. Emulgované částice strusky jsou proudem taveniny zanášeny do objemu kovu v pánvi a jsou zdrojem znečištění oceli nekovovými vměstkami. Proto je nezbytné ve fázi finálního čištění oceli optimalizovat a řídit intenzitu dmýchání inertního plynu.

Z uvedeného rozboru problematiky vyplývá, že zpracování oceli na zařízení sekundární metalurgie LF – VD za určitých podmínek umožňuje dosažení nízké koncentrace kyslíku a síry v tavenině a dosažení výsledné vysoké metalografické čistoty oceli. Průběh požadovaných reakcí na zařízení sekundární metalurgie však vyžaduje aplikaci řízeného procesu. Pouze řízeným procesem lze úspěšně dosáhnout požadovaných kvalitativních parametrů tekuté oceli.

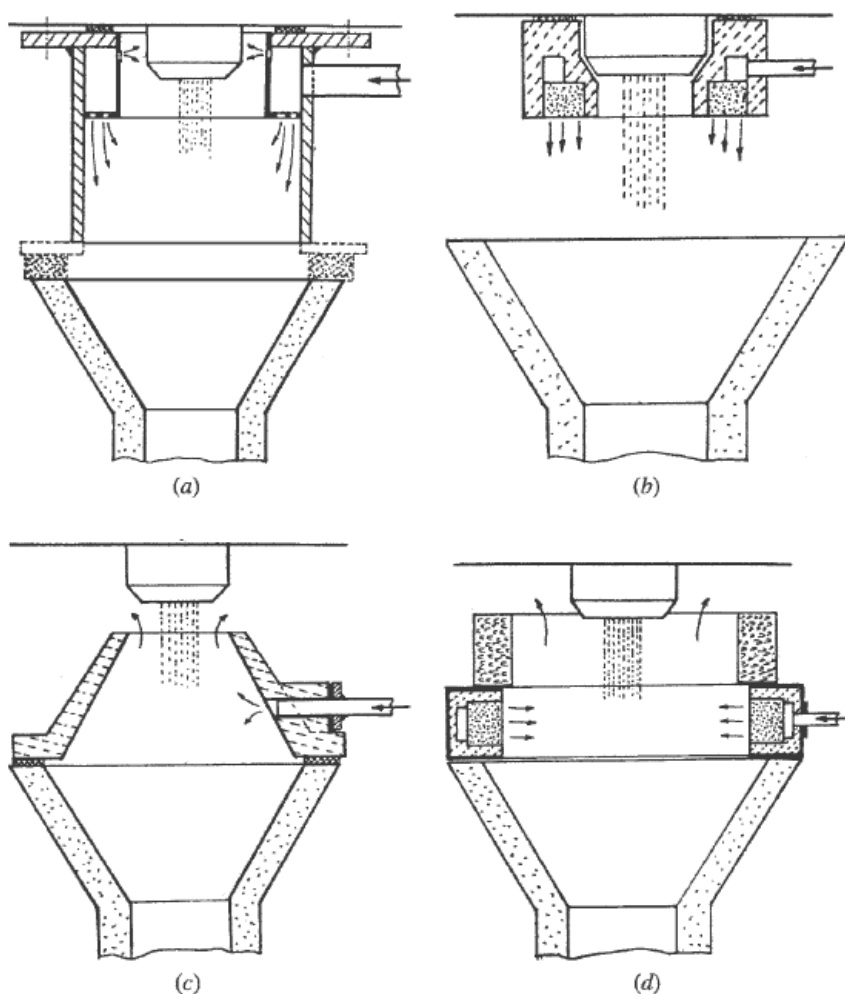
Následujícím technologickým krokem, odléváním a tuhnutím taveniny, může být čistota oceli buď dále zvyšována, zachována nebo naopak významně zhoršena.

#### **2.4.2.2 Možnosti ochrany odlévané oceli před sekundární oxidací**

Sekundární oxidace odlévané oceli kyslíkem obsaženým v okolní atmosféře patří k významným negativním dějům. Potenciální rizika sekundární oxidace při odlévání oceli do kokil lze hledat na rozhraní výtokového uzlu z rafinační pánve a vstupu do systému licí soustavy a dále pak na hladině oceli v kokile, kdy při nevhodném proudění kovu dochází k odkrývání kovu, obvykle chráněného licími prášky.

Ochrana licího proudu před kontaktem s okolní atmosférou v oblasti výtokového uzlu z rafinační pánve, v případech kdy není k dispozici lití oceli ve vakuu, může být prováděna mechanickým stíněním nebo vytvořením inertních podmínek dmýcháním plynu. Praxe využívá ochrany mechanickým stíněním proudu oceli při současné aplikaci inertního plynu.

V podmínkách odlévání ingotů je mechanické stínění proudu oceli technicky velmi obtížně realizovatelné. Obvykle se tedy přistupuje k ochraně licího proudu inertním plynem nebo kombinaci mechanického stínění při současném dmýchání inertního plynu. Obr. 17 dokladuje využívané způsoby ochrany licího proudu při odlévání ingotů [44].



**Obr. 17: Příklady možné ochrany licího proudu při odlévání ingotů [44]**

Z obr. 17 jsou zřejmé možné způsoby ochrany licího proudu inertním plynem. V případě 17a) je proud oceli mechanicky stíněn keramickou trubicí při současném dmýchání inertního plynu distributorem upevněným na šoupátkovém uzávěru rafinační pánve. Uvedený způsob předpokládá téměř kontaktní spojení rafinační pánve a nálevky hlavního vtoku licí



sestavy. To je možné pouze v případech, kdy je spodní deska šoupátkového uzávěru při otvírání a zavírání pánve stacionární. Současně je v tomto případě technicky náročné zajistit odlévání většího počtu licích sestav v průběhu jednoho lití.

V případě, kdy se provádí odlévání většího počtu licích sestav a je tedy nutné s rafinační pánví v průběhu odlévání manipulovat nebo v podmínkách kdy není k dispozici šoupátkový uzávěr se stacionární spodní deskou, jsou vhodnější metody ochrany licího proudu podle příkladů 17b) až 17d). Příklad 17b) znázorňuje odlévání s dmýcháním inertního plynu z distributoru upevněného na šoupátkovém uzávěru rafinační pánve bez dalšího vnějšího mechanického stínění. Inertní plyn tak vytváří prstenec v okolí proudu oceli, přesto je zřejmé, že není tímto způsobem možné zabránit turbulencím a přísávání okolní atmosféry, protože není zajištěn potřebný přetlak argonu v okolí proudu oceli. Vytvoření přetlaku inertního plynu v okolí proudu odlévané oceli je možné způsobem 17c). Nejlepší ochrany je dosaženo dle provedení 17d), kdy je proud oceli částečně stíněn mechanicky a současně je v oblasti hlavního vtoku a šoupátkového uzávěru zajištěn přetlak inertního plynu, který je rovnoměrně distribuován prstencem porézního materiálu do okolí proudu odlévané oceli [44].

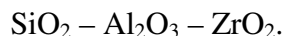
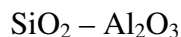
Možnost ochrany proudu odlévaného kovu proti sekundární oxidaci se s rostoucími požadavky na čistotu oceli stává předmětem základní potřeby. Účinnost uvedených způsobů ochrany však výrazně závisí nejen na zvolené metodě ochrany, ale i na konstrukci distributoru plynu. Nalezení a aplikace účinné metody ochrany licího proudu při odlévání ingotů pak znamená významný kvalitativní posun.

#### **2.4.2.3 Problematika licí keramiky**

V oblasti řešení vtokových soustav existuje v současné době řada systémů odlišných způsobem přípravy soustavy a chemickým složením aplikovaných keramických materiálů.

Podmínky odlévání vysoce čistých ocelí předpokládají omezení rizika znečištění oceli produkty chemické a tepelné degradace keramických materiálů v průběhu proudění odlévané oceli systémem vtokové soustavy. Základní požadavky na kvalitu materiálů vtokové soustavy tak lze definovat teplotou odlévaného kovu, která se podle chemického složení oceli pohybuje v oblasti teplot (1500 až 1600)°C a dobou expozice keramického materiálu v prostředí tekuté oceli udávané jako doba lití ingotů. Při uvažování odlévání ingotů střední rychlostí  $1\text{ t}\cdot\text{min}^{-1}$  lze snadno stanovit pro hmotnostní sortiment konkrétní ocelárny dobu expozice keramického materiálu.

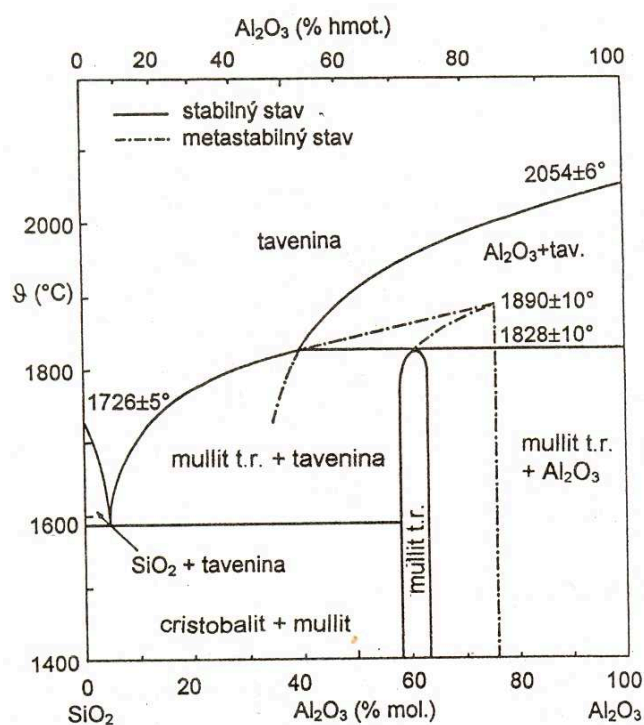
Vývoj keramických materiálů pro tvarové výrobky určené pro odlévání oceli, tzv. licí keramiky, dospěl z hlediska chemického složení k aplikaci základních systémů [45]:



Poměrné zastoupení jednotlivých složek systémů, způsob výroby a zpracování tvarové keramiky předurčuje užité vlastnosti výrobku. Podstatné kvalitativní parametry licí keramiky představují tepelné vlastnosti (žáruvzdornost, rozměrová stálost, tepelná vodivost a specifická tepelná kapacita) [45].

Při odlévání oceli do kokil spodem je samozřejmý předpoklad bezpečného odlití oceli bez porušení pevnosti prvků systému vtokové soustavy, dané mechanickými vlastnostmi (pevnost, pružnost) keramických materiálů. Strukturní parametry materiálu licí keramiky (velikost zrna, množství, velikost a rozložení pórů) mohou, kromě vlivu na tepelné a mechanické vlastnosti, ovlivnit rychlost penetrace kovu do keramického materiálu a následné lokální porušení vlivem korozního působení taveniny odlévané oceli [45].

Z fázového diagramu soustavy  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  uvedeného na obr. 18 vyplývají oblasti výskytu jednotlivých fází.



**Obr. 18: Binární diagram soustavy  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  [45]**

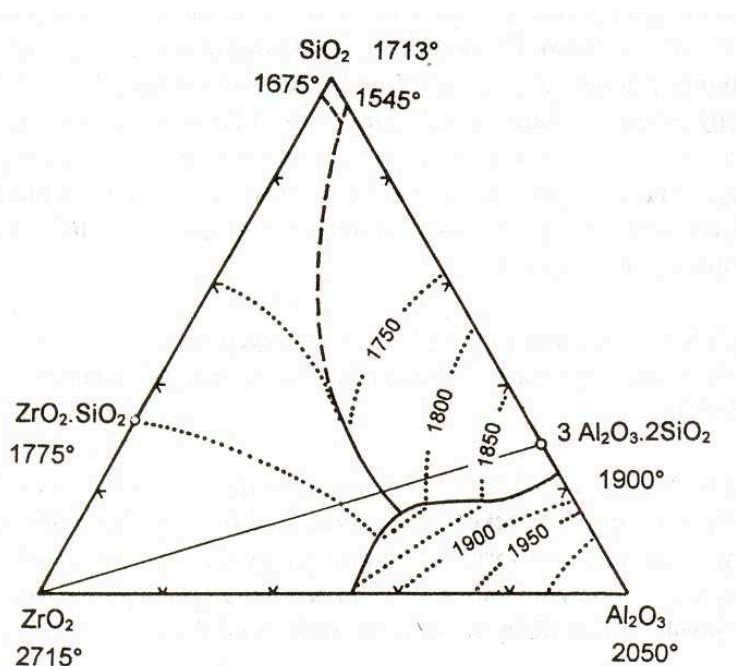
Z obr. 18 je patrný pozitivní vliv rostoucího obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na teplotu likvidu, která v soustavě  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  dosahuje hodnot v rozpětí (1580 až 2054)°C. Současně s rostoucím obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se kromě teploty likvidu zvyšuje tepelná odolnost materiálu. Při obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 58\%$  tvoří strukturu materiálu krystalická fáze mullit, která zůstává stabilní v celém rozsahu uvedených teplot. V reálných keramických výrobcích jsou však přítomny další oxidy ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  – obvykle v množství celkově do 5%), které se základními složkami soustavy tvoří eutektika s výrazně nižší teplotou tavení. Příklady teplot tavení eutektika ( $T_L$ ) v ternárních soustavách dokladují následující údaje [45]:

$$(\text{FeO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) T_L = 1083^\circ\text{C} \quad (\text{TiO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) T_L = 1480^\circ\text{C}$$

$$(\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) T_L = 1345^\circ\text{C} \quad (\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) T_L = 1345^\circ\text{C}$$

$$(\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) T_L = 985^\circ\text{C} \quad (\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) T_L = 1050^\circ\text{C}$$

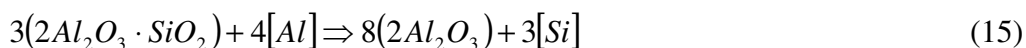
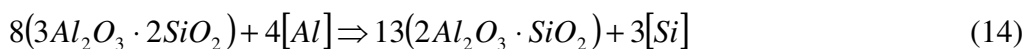
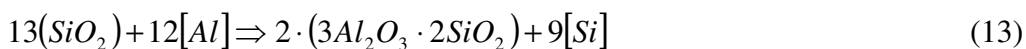
V případě ternární soustavy  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  je dosahováno zvýšení teploty tavení keramických materiálů s rostoucím podílem oxidu zirkoničitého. Obr. 19 uvádí fázový diagram ternární soustavy  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  [45].



**Obr. 19: Ternární diagram soustavy  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  [45]**

Podle fázového diagramu na obr. 19 je zřejmý pozitivní vliv rostoucího obsahu  $\text{ZrO}_2$  na úroveň teploty likvidu. V soustavě  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  dosahuje teplota likvidu hodnot v rozpětí (1545 až 2715)°C.

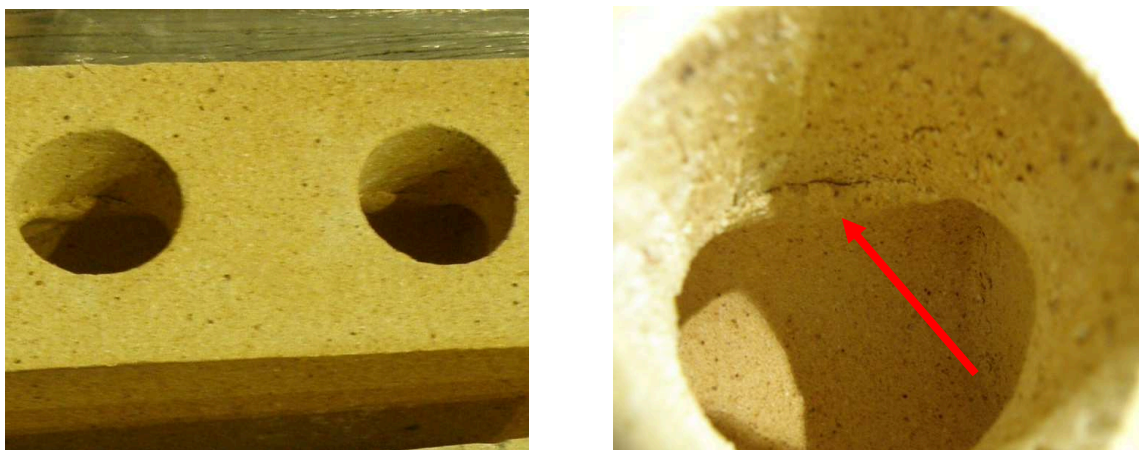
Odolnost keramických materiálů při interakci s proudící taveninou je závislá rovněž na chemickém složení odlévané oceli. Následující rovnice dokladují možnosti chemické degradace keramických materiálů díky působení volného hliníku v tavenině:



Při výběru vhodné lící keramiky pro odlévání vysoce čistých ocelí je kromě podílu hlavních složek nezbytné kontrolovat podíly oxidů, které se základními složkami soustavy tvoří eutektika s výrazně nižší teplotou tavení. Současně, jak dokladují rovnice 13 až 15, je třeba při výběru keramiky respektovat chemické složení odlévané oceli, zejména ve vztahu k prvkům schopným redukovat hlavní složky keramického materiálu.

Ve vztahu k potenciálnímu znečištění oceli nekovovými vměstkami ze systému vtokové soustavy je kromě užitných vlastností keramických materiálů nutné rovněž uvažovat kvalitu z hlediska vlastního provedení tvarového výrobku [46], [47].

Jak dokladují snímky na obr. 20 znečištění odlévané oceli může být způsobeno i zlomky keramických materiálů z nekvalitní produkce nebo nevhodného konstrukčního řešení vtoků lící keramiky.



**Obr. 20: Výtokové otvory kanálku - detail hrubé nečistoty**

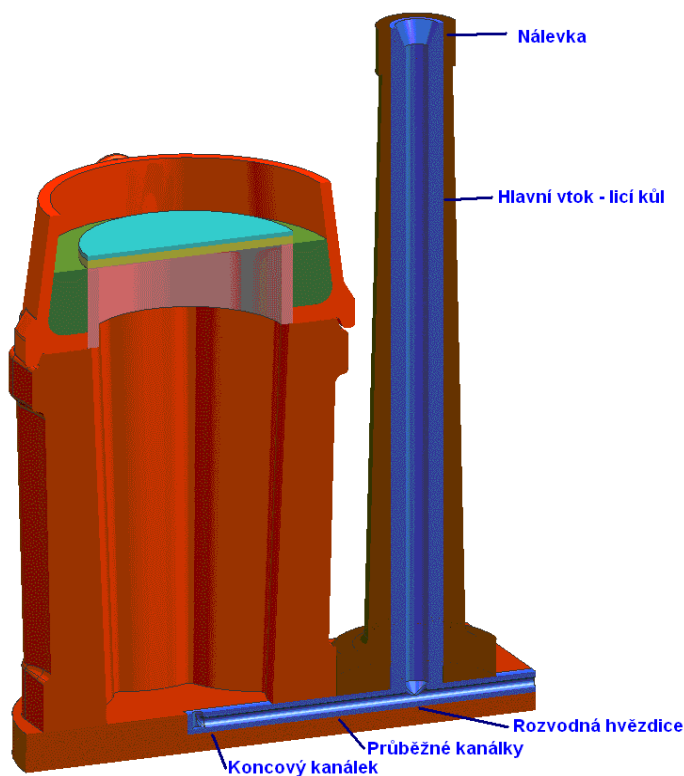
Jsou známy možnosti eliminace vnesení exogenní nečistoty ze systému vtokové soustavy i z pohledu finálního čištění tekuté fáze před vstupem do kokily pomocí filtrace

oceli. Princip spočívá ve využití keramické kazety vyvinuté pro podmínky odlévání ingotů, přičemž vlastní filtry mohou být pěnové nebo cedítkové [48]. Filtrace oceli při odlévání do kokil přesto nepatří k tradičním způsobům zvyšování kvality oceli na ingoty [49].

#### 2.4.2.4 Optimalizace proudění tekuté oceli při plnění kokily

Základním parametrem významnou měrou ovlivňujícím kvalitu ingotu je rychlost odlévání a intenzita proudění tekutého kovu v kokile. Při lití oceli do kokil spodem dochází k řadě přirozených dějů, které mohou negativně ovlivnit kvalitu odlévaného kovu [50], [51]. K důležitým parametrům odlévání do kokil patří proudění oceli, které má vliv jednak na povrchovou kvalitu ingotů a současně pak na čistotu oceli z pohledu zanášení licích prášků z hladiny taveniny v kokile do těla odlévaného ingotu.

Při odlévání ingotů spodem přes vtokovou soustavu je licí rychlost obvykle definována pouze objemovým licím výkonem. Z hlediska proudění kovu v kokile je však důležitý tvar výtokového uzlu z licí sestavy do kokily a parametr výtokové rychlosti z ústí licího kanálku. V podmínkách odlévání ingotů je obvykle využíváno přetlakových případně rovnotlakých vtokových soustav. Schéma na obr. 21 znázorňuje příklad konstrukce licí sestavy pro odlévání ingotu spodem.



**Obr. 21:** Licí sestava pro odlévání ingotu spodem

Licí sestava na obr. 21 je tvořena hlavním vtokem - licím kulem o vnitřním průměru keramických trubek  $D_1 = 100\text{mm}$ , rozvodnou hvězdici a průběžnými kanálky s vnitřní průměrem  $D_2 = 45\text{mm}$  a koncovým kanálkem s vertikálním vtokem do kokily, přičemž průměr ústí kanálku do kokily má průměr  $D_3 = 40\text{mm}$ .

Výpočet střední průtokové rychlosti taveniny ( $M_V$ ) pro konstantní licí výkon ( $D_P$ ) resp. konstantní průtočný objem ( $V_P$ ), v závislosti na ploše průřezu licího kanálku, lze provést podle rovnice:

$$M_V = \frac{D_P}{S} = \frac{\rho_{kov}}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}} \quad (16)$$

Pro konstantní licí výkon  $D_P = 1\text{t} \cdot \text{min}^{-1}$  a hustotu tekutého kovu  $\rho_{kov} = 7100\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  lze podle rovnice (16) vypočítat střední průtokové rychlosti taveniny ( $M_V$ ) v jednotlivých sekcích licí sestavy, tedy pro rozdílné plochy průřezů licích kanálků. Tab. 7 uvádí výsledné střední průtokové rychlosti taveniny ( $M_V$ ) pro jednotlivé sekce licí sestavy.

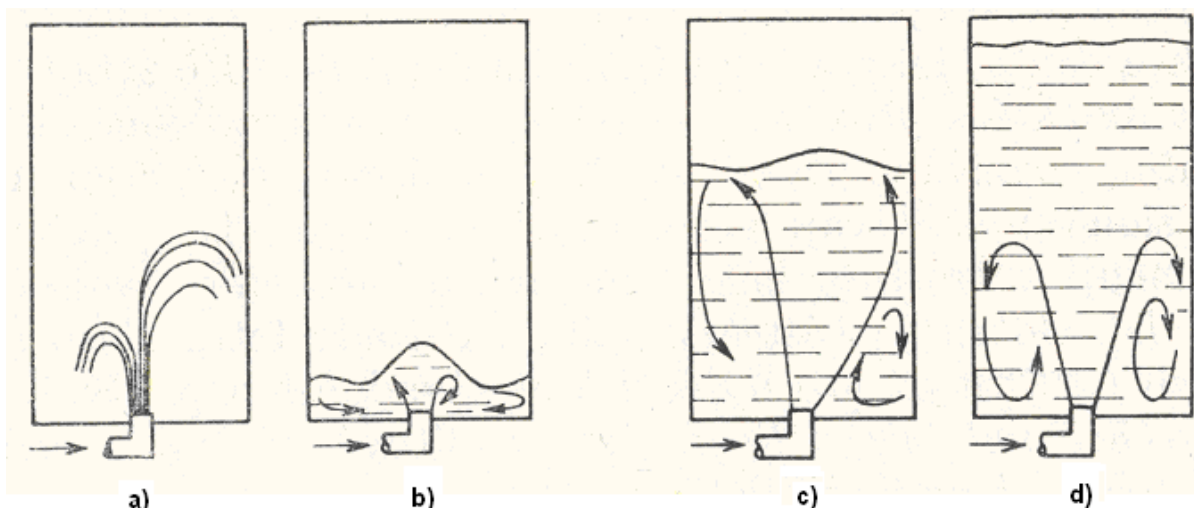
**Tab. 7: Střední průtokové rychlosti taveniny ( $M_V$ ) pro jednotlivé sekce licí sestavy**

	d	S	D <sub>P</sub>		V <sub>P</sub>		M <sub>V</sub>	
	[mm]	[m <sup>3</sup> ]	[t.min <sup>-1</sup> ]	[kg.s <sup>-1</sup> ]	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[cm.s <sup>-1</sup> ]	[m.s <sup>-1</sup> ]
Licí kůl	100	0.0079	1	16.7	0.0024	2358.1	30	0.3
Kanálek	45	0.0016					148	1.5
Ústí kanálku	40	0.0013					188	1.9

Z tab. 7 je pro konstantní licí výkon  $D_P = 1\text{t} \cdot \text{min}^{-1}$  zřejmý významný rozdíl v hodnotách střední průtokové rychlosti taveniny v jednotlivých sekcích licí sestavy. Z vypočtených hodnot  $M_V$  vyplývá významný nárůst střední průtokové rychlosti taveniny při průchodu vtokovou soustavou. Nejvyšší rychlosti ( $M_V = 1,9\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) je dosaženo v ústí koncového licího kanálku do kokily. Střední průtoková rychlost taveniny v ústí koncového licího kanálku pak významně ovlivňuje průběh odlévání ingotů.

Schéma na obr. 22 dokladuje důsledek rychlosti proudění taveniny v jednotlivých fázích plnění kokily tekutým kovem při použití přetlakové licí sestavy s přímým ústím koncového licího kanálku [52].





**Obr. 22: Fáze odlévání ingotu a vliv výtokové rychlosti taveniny na proudění v kokile [52]**

Podle obr. 22a) při vstupu prvního podílu kovu do kokily dochází k rozstříku. Pokud dojde k zasažení stěn kokily, vytvoří se na stěně tenká vrstva tuhého kovu. Při dalším odlévání a tuhnutí je pak kov na stěně kokily potenciálním zdrojem pro vznik povrchových i vnitřních vad ingotu.

Ve fázi zahájení stoupání hladiny kovu a plnění kokily (obr. 22b) střední průtoková rychlost taveniny v ústí koncového licího kanálku významně ovlivňuje proudění v kokile.

V další fázi plnění kokily (obr. 22c) dochází v závislosti na střední průtokové rychlosti taveniny v ústí koncového kanálku a vzdálenosti hladiny kovu od ústí kanálku k postupnému snižování intenzity proudění taveniny s potlačením projevů na hladině kovu v kokile. Odlévání při vysoké průtokové rychlosti, se zřejmým prouděním na hladině taveniny chráněné licím práškem, vede k odkrývání taveniny a následné sekundární oxidaci kovu. Současně jsou vytvořeny podmínky pro zanášení licího prášku do objemu kovu a další možné snížení čistoty oceli.

V konečné fázi odlévání těla ingotu dle obr. 22d je příspěvek střední průtokové rychlosti taveniny v ústí koncového kanálku na intenzitu proudění taveniny na hladině kovu v kokile zanedbatelný. Kov v kokile stoupá rovnoměrně a hladina není ovlivněna projevy vysoké rychlosti taveniny a proudění ve spodní části těla ingotu [52].

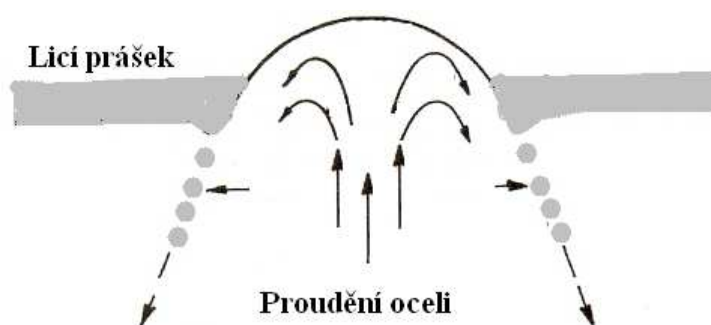
Fázi odlévání ingotu dle obr. 22b v podmínkách odlévání přes vtokovou soustavu s vnitřním průměrem průběžného licího kanálku  $d = 45\text{mm}$  a koncového kanálku s průměrem ústí  $d = 40\text{mm}$  při licím výkonu  $1\text{t}\cdot\text{min}^{-1}$  dokumentuje obr. 23



**Obr. 23: Proudění kovu na hladině při odlévání do kokily – licí výkon  $1 \text{ t} \cdot \text{min}^{-1}$**

Při stoupání kovu v kokile dochází díky vysoké průtokové rychlosti v ústí koncového kanálku a následnému proudění v těle odlévaného ingotu k odkrývání hladiny zakryté licími prášky.

V souvislosti s uvedeným jevem jsou vytvořeny podmínky pro zhoršení čistoty odlévané oceli mechanismem popsaným na obr. 24 [43].

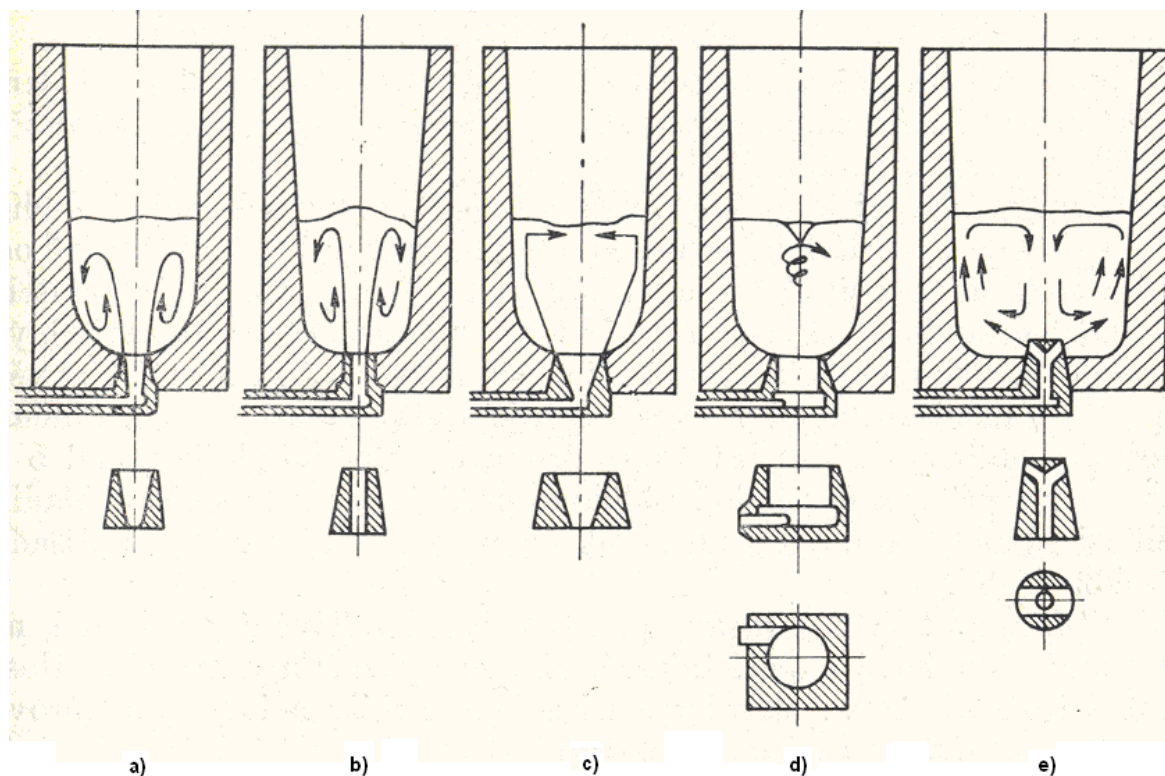


**Obr. 24: Mechanismus znečištění oceli v kokile při odlévání přes vtokovou soustavu [43]**

Podle obr. 24 dochází k zanášení částic licího prášku do taveniny a současně jsou vytvořeny podmínky pro sekundární oxidaci odkryté hladiny taveniny kyslíkem obsaženým v atmosféře [43].

Snížení střední průtokové rychlosti taveniny v ústí koncového kanálku nebo změnu směru i intenzity proudění kovu na výstupu z licí sestavy umožňují aplikace různých nástavců na ústí koncových kanálků [52]. Některé návrhy dokladuje obr. 25.





**Obr. 25: Různá řešení ústí koncových kanálků při odlévání oceli do kokil spodem [52]**

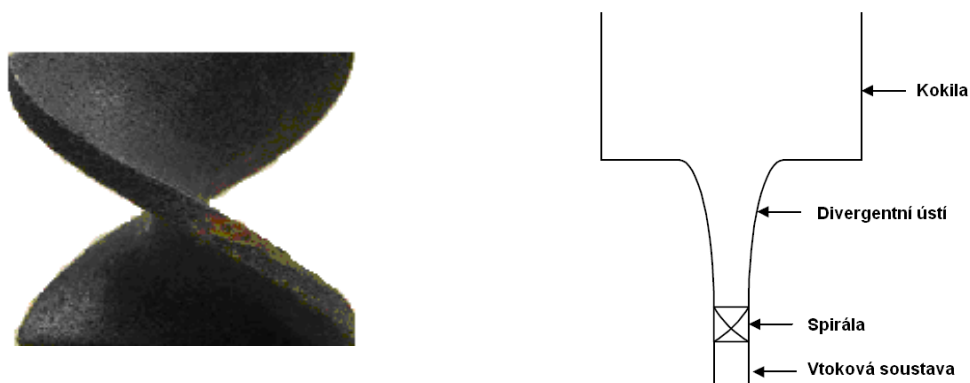
Příklad na obr. 25a) uvádí „divergentní ústí“ s menším vstupním průměrem než je průměr kanálků. Vtok na obr. 25b) s „přímým ústím“, jehož průměr je shodný s průměrem kanálků odpovídá stavu popisovanému podle obr. 22.

„Divergentní ústí“ na obr. 25c) se stejným vstupním průměrem jako průměr kanálku a větším výstupním průměrem přineslo dobré výsledky při odlévání vyššími licími výkony.

Odlévání ingotů s ústím dle obr. 22d) přispělo k zvýšení čistoty oceli při odlévání kruhových ingotů. Cirkulace oceli v kokile umožňuje soustředění nekovových vměstků v osově části ingotu a jejich následné vyplouvání na hladinu.

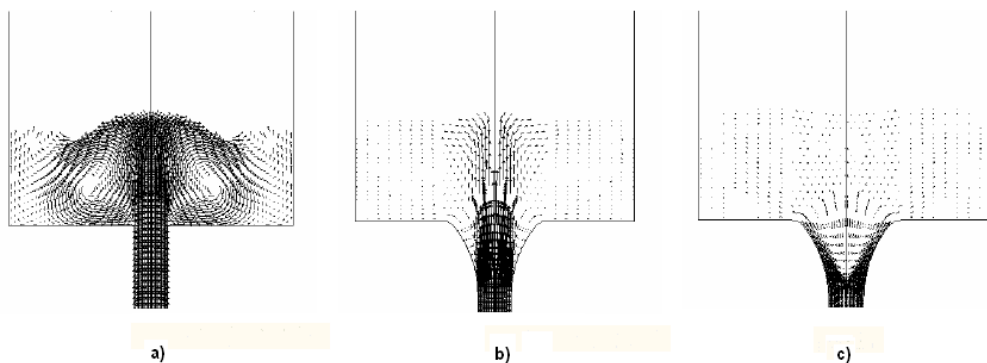
Pro odlévání bramových ingotů je literaturou doporučováno ústí koncového kanálku dle obr. 25e) [52].

Možnost změny proudění taveniny v průběhu plnění kokil tekutým kovem uvádí novější práce Hallgrena [53], [54]. Kombinací změny tvaru ústí koncového kanálku a implementací keramické „spirály“ do ústí koncového kanálku se dosahuje změny povahy proudění kovu v kokile. Příklad tvaru spirály a možné umístění v licí soustavě uvádí obr. 26.



**Obr. 26: Keramická spirála pro změnu proudění kovu v ústí licího kanálku a umístění spirály v systému vtokové soustavy pro odlévání ingotů [53]**

Obr. 27 dokladuje výsledky numerické simulace proudění odlévaného kovu pro přímé ústí, divergentní ústí a proudění s implementovanou spirálou v divergentním ústí [54].



**Obr. 27: Výsledky matematického modelování proudění taveniny v ústí vtokové soustavy: a) přímé ústí, b) divergentní ústí, c) divergentní ústí s použitím „spirály“ [54]**

Výsledky práce potvrdily, že implementací spirály do systému vtokové soustavy s divergentním ústím lze úspěšně řešit problematiku optimalizace proudění kovu v kokile v průběhu odlévání ingotů. Uvedená metoda současně přispívá k zvýšení čistoty odlévané oceli, rovnoměrnému rozložení nekovových vměstků po průřezu ingotu a optimalizaci tuhnutí z hlediska jevů spojených s teplotní a chemickou heterogenitou taveniny [53], [54].

Výsledky studie potvrzují výrazný vliv tvaru a rozměrů systému vtokové soustavy na průběh odlévání a proudění tekuté oceli v kokile. Výroba ingotů z vysoce čistých ocelí tedy vyžaduje optimalizaci konstrukce vtokových systémů ve vztahu k potenciálním zdrojům znečištění (licí prášky, sekundární oxidace apod.).

#### 2.4.2.5 Další možnosti zvýšení kvality ingotů vysoce čistých ocelí

Další zvýšení užitečných vlastností ocelového výrobku je možné zajistit využitím soudobých zařízení pro přetavení ocelového ingotu a to jednak pod aktivní struskou (ESR – Electro Slag Remelting) nebo v hlubokém vakuu (VAR – Vacuum Arc Remelting).

Aplikace procesu přetavení odlitého ingotu umožňuje zvýšit chemickou a metalografickou čistotu ocelového ingotu, včetně snížení strukturní a chemické heterogenity. Jak uvádí výsledky práce [55] uvedené v tab. 8, technologie VAR umožňuje výrazně snížit koncentraci oxidických vměstků v oceli. Technologie ESR přetavení oceli pod aktivní struskou pak umožňuje především významné snížení koncentrace síry v oceli ovšem s nižší účinností snížení koncentrace kyslíku.

**Tab. 8: Porovnání účinnosti ESP vs. VAR na snížení množství nekovových vměstků [55]**

Způsob výroby	Pozice vzorku	Množství vměstků						Účinnost zařízení - snížení obsahu vměstků					
		Oxidy		Sulfidy		Celkem		Oxidy		Sulfidy		Celkem AVG	
		Počet	% plochy	Počet	% plochy	Počet	% plochy	Počet	% plochy	Počet	% plochy	Počet	% plochy
Původní materiál	1	493	0.0096	3330	0.0835	3823	0.0931	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
	2	826	0.0093	2037	0.0627	2863	0.072						
	3	1516	0.0072	3376	0.0385	4892	0.0457						
ESR	1	320	0.0015	1122	0.0141	1442	0.0156	52%	57%	73%	81%	68%	78%
	2	812	0.0077	556	0.0097	1368	0.0174						
	3	231	0.0019	703	0.0107	934	0.0126						
VAR	1	199	0.0009	1559	0.0351	1758	0.036	86%	93%	42%	38%	53%	45%
	2	80	0.0004	2181	0.0519	2261	0.0523						
	3	124	0.0006	1341	0.027	1465	0.0276						

S ohledem na účinnosti jednotlivých technologií ESR nebo VAR z hlediska snížení obsahu oxidických a sulfidických vměstků a na skutečnosti, že ocel vyrobená technologií EOP – LF – VD obsahuje koncentrace síry na úrovni 0.0005 až 0.0020hm.% a koncentraci kyslíku na úrovni 0.0015 až 0.0030hm.%, lze považovat technologii VAR za proces s vyšším přínosem na zvýšení vnitřní kvality ocelového ingotu [55].

Přínosy aplikace technologie VAR lze tedy očekávat jednak ve zvýšení metalografické a chemické čistoty a současně v potlačení strukturní a chemické heterogenity ingotu v přímé vazbě na mechanické vlastnosti [56], [57].

Dosažená úroveň užitečných vlastností výrobku, ve vazbě na metalografickou čistotu oceli, je tedy limitována stupněm účinnosti aplikované technologie výroby, procesu odlévání a tuhnutí tekutého kovu v kokile a následně pak aplikací procesů výroby vysoce čistých ocelí metodami ESP resp. VAR.

### 3 CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Práce je vzhledem k působení autora ve ŽĐAS, a.s. zaměřena na specifické podmínky výroby oceli v elektrické obloukové peci, zpracování na zařízeních sekundární metalurgie s následným odléváním oceli do kokil. Obecné zákonitosti jsou však uplatnitelné i v jiných ocelárnách.

Výroba vysoce čisté oceli, realizována v elektrické obloukové peci a na zařízeních sekundární metalurgie, zahrnuje obecné technologické operace: příprava kovové vsázky, oxidační, redukční a rafinační fáze s následným odléváním do kokil. Dosažení požadovaných parametrů výrobku z vysoce čisté oceli vyžaduje úpravu tradiční technologie a zavedení nových technologických prvků.

Na základě rozboru literárních údajů a dostupnosti informací o soudobých technologiích výroby, zpracování a odlévání oceli byly formulovány hlavní cíle dizertační práce, se zaměřením na klíčové otázky technologie výroby vysoce čistých ocelí a optimalizaci vybraných technologických problémů:

#### 1. Optimalizace skladby vsázky a oxidační fáze tavby na EOP

*Dosažení nízké koncentrace nežádoucích prvků v oceli s využitím dostupných surovin pro tvorbu kovové vsázky včetně úpravy struskového režimu v závislosti na složení vsázky.*

#### 2. Zpracování na zařízení sekundární metalurgie - vliv fáze dohotovení na čistotu oceli

*Ověření vlivu doby a způsobu dmýchání inertního plynu na úroveň koncentrace kyslíku a nekovových vměstků v oceli.*

#### 3. Optimalizace podmínek procesu odlévání a tuhnutí ingotů

*Vývoj konstrukce přípravku pro ochranu licího proudu při odlévání oceli z raf. pánve.*

*Ověření odolnosti licí keramiky proti působení tekuté oceli z pohledu možného snížení podílu exogenních nekovových vměstků.*

*Stanovení licí rychlosti a intenzity proudění kovu v kokile při odlévání ingotů s využitím numerické simulace.*

#### 4. Ověření přínosů aplikace technologie VAR

*Přínos aplikace technologie VAR na zvýšení metalografické i chemické čistoty a snížení strukturní a chemické heterogenity ingotu v přímé vazbě na mechanické vlastnosti.*

#### 5. Ověření vlivu chemické čistoty na užité vlastnosti oceli

*Hodnocení vlivu nežádoucích prvků v oceli na mechanické vlastnosti.*

Průběh experimentálních prací a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující kapitole dizertační práce.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE A DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

Vzhledem k rozsahu činností, spojených s vývojem a změnou tradiční technologie výroby a zpracování konstrukčních ocelí při zavádění technologie výroby výkovků z vysoce čistých ocelí, se experimentální práce zaměřily na hlavní optimalizační kroky v oblasti přípravy vsázky, zpracování tekutého kovu a odlévání ingotů.

### 4.1 Optimalizace procesu výroby oceli na zařízení primární metalurgie

Z hlediska možností optimalizace technologie výroby tekuté fáze s ohledem na požadavek dosažení vysoké chemické čistoty základního kovu, při zpracování na zařízení primární metalurgie, jsem se zaměřil na řešení problematiky těchto oblastí:

- a) výběr vsázky (kovonosná vsázka, feroslitiny, struskotvorné přísady)
- b) optimalizace vsázky (chemické složení taveniny)
- c) optimalizace procesu oxidace (struskový režim).

Výběr surovin vsázky pro výrobu vysoce čistých ocelí určených k realizaci komponent pro energetická zařízení je určen požadavky na chemickou čistotu vyrobené oceli.

#### 4.1.1 Podmínky pro přípravu základní vsázky

Pro výrobu vysoce čistých ocelí je základním předpokladem kovová vsázka s garantovanou úrovní koncentrace nežádoucích prvků (Cu, Sn, As, Sb), které běžnými metalurgickými metodami v průběhu zpracování taveniny není možné odstranit. Na základě literárních údajů i vlastních provozních zkušeností bylo cílem výběru surovin základní vsázky dosažení následujících koncentrací nežádoucích prvků:

$$\text{Cu} \leq 0.1000\text{hm.}\%$$

$$\text{Sn} \leq 0.0050\text{hm.}\%$$

$$\text{As} \leq 0.0080\text{hm.}\%$$

$$\text{Sb} \leq 0.0020\text{hm.}\%$$

Z posouzení soudobých kovonosných vsázkových surovin vyplývá garance vysoké chemické čistoty pouze u primárního železa vyrobeného z čistých rudných surovin. K zdrojům primárního železa patří **surová železa** a přímo redukována železa označovaná **DRI** (Direct Reduced Iron) a **HBI** (Hot Briquetted Iron) [58], [59], [60], [61], [62].

**Surového železo** je vzhledem k tradiční vysokopecní výrobě na území České republiky běžně dostupné v tekutém i pevném stavu. Výroba oceli v elektrických obloukových pecích je však ve většině případů odkázána na surové železo ve formě železných housek, vyráběných speciálně pro potřeby oceláren a sléváren. Z hlediska kvality je ocelářské surové železo zařazováno do čtyř tříd jakosti, zejména podle obsahu manganu a křemíku, jak je uvedeno v tab. 9.

**Tab. 9: Jakostní třídy ocelářského surového železa**

Třída	Mn	Si	P	S	Cr
	(hm. %)				
I.	0,50 – 0,80	0,60 – 0,90	<0,13	<0,013	<0,13
II.	0,50 – 0,90	0,60 – 0,90	<0,15	<0,020	<0,13
III.	0,40 – 1,00	0,50 – 1,00	<0,17	<0,025	<0,15
IV.	0,30 – 1,20	0,30 – 1,30	<0,20	<0,035	<0,18

Toto rozdělení však neuvádí obsahy škodlivých prvků (Cu, Sn, As, Sb), což je pro výrobu vysoce čistých ocelí nezbytné. Doplnkové měření koncentrace ostatních prvků u výrobce surového železa je prováděno pouze v případě požadavku odběratele.

Výsledek analýzy chemického složení ocelářského surového železa běžně dostupného na evropském trhu, s ohledem na ostatní doprovodné prvky, uvádí tab. 10.

**Tab. 10: Chemické složení ocelářského surového železa (hm. %)**

Chemické složení												Celkem
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	As	Sn	Sb	Fe	
4.40	0.40	0.30	0.01	0.01	0.01	0.030	0.015	0.0001	0.0004	0.0011	94.82	100.0

Jak je patrné z tab. 10, ocelářské surové železo z hlediska koncentrace nežádoucích prvků (As, Sn, Sb) vyhovuje požadavkům na základní kovonosnou vsázku pro výrobu ocelí o vysoké chemické čistotě. Značná cena a vysoká koncentrace uhlíku zůstávají z hlediska běžného využití při výrobě oceli na EOP podstatnou nevýhodou.

**DRI (Direct Reduced Iron)** a **HBI (Hot Briquette Iron)** - produkty přímé redukce železné rudy, nahrazují ocelový odpad a podle některých autorů poskytují výhody spojené s relativně lehkou manipulací, značnými úsporami elektrické energie a velmi nízkým obsahem škodlivých a doprovodných prvků [12], [13], [14].

Na území České republiky se DRI/HBI nevyrábí a potřebné množství pokrývá dovoz ze zemí s rudnou základnou a technologickým zařízením pro zpracování rud. Tab. 11 uvádí typické atestované vlastnosti DRI/HBI vyrobeného z rudy těžené v Krivom Rogu na Ukrajině.

**Tab. 11: Chemické složení DRI/HBI (hm.%)**

Chemické složení													Celkem
C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub> +CaO	Cr	Ni	P	S	As	Sn	Sb	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Fe	
1.00	0.30	0.10	5.30	0.01	0.01	0.025	0.015	0.0005	0.0005	0.0010	8.7	84.54	100.0

Jak uvádí tab. 11, významnou složku DRI/HBI jako důsledek kvality rudy a způsobu zpracování, tvoří podíl oxidů železa, křemíku a vápníku. Vysoký podíl oxidů lze považovat za hlavní nevýhodu DRI/HBI. Z hlediska koncentrace nežádoucích prvků, proti surovému železu, kde výsledné chemické složení závisí na skladbě vsázky při výrobě ve vysoké peci, úroveň znečištění DRI/HBI vychází především z čistoty zdroje železné rudy.

Při výběru kovonosné vsázky, z pohledu minimální kontaminace výsledné taveniny nežádoucími prvky, lze tedy pracovat s uvedeným surovým železem a částečně redukovanou železnou rudou (DRI/HBI) dle tab. 11. Přestože obě suroviny představují zdroje velmi čistého železa, při vzájemném porovnání vnáší do vsázky pro elektrickou obloukovou pec faktory negativního charakteru.

Především vysoká cena v porovnání s ocelovým odpadem vylučuje z ekonomického hlediska běžné využívání surového železa při výrobě elektrooceli. Z technického hlediska je problematické chemické složení a dostupnost železa v tekutém stavu. Konstrukční řešení a technologie soudobých SUHP umožňuje zpracování vsázky s vysokým obsahem uhlíku a křemíku. Pro generace UHP a HP představuje sice surové železo a tedy i vysoký obsah uhlíku a křemíku určité zkrácení doby tavení vsázky, současně však prodloužení oxidační periody tavby, zvýšení spotřeby struskotvorných přísad a s tím spojené ekonomické ztráty [33].

Celkové využití vsázky tvořené surovým železem vyplývá z úrovně metalurgického procesu. Hmotnostní rozdíl mezi vsázkou a výtěžkem tekutého kovu resp. propalem, je dán kromě jiného také rozdílem koncentrací jednotlivých prvků obsažených v základní vsázce a jejich výslednou koncentrací v okamžiku ukončení zpracování na EOP a odpichu taveniny do rafinační pánve. Výpočet teoretického využití vsázky ze surového železa při zpracování taveniny na EOP na příkladu výroby oceli 26NiCrMoV115 dle DIN SEW 555 uvádí tab. 12.



**Tab. 12: Chemické složení a teoretické využití ocelářenského surového železa**

Surové železo		Chemické složení												Celkem
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	As	Sn	Sb	Fe	
Chemické složení surového železa	(hm. %)	4.40	0.40	0.30	0.01	0.01	0.01	0.030	0.015	0.0001	0.0004	0.0011	94.82	100.0
Chemické složení po zpracování na EOP	(hm. %)	0.25	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01	0.003	0.002	0.0001	0.0004	0.0010	89.13	89.5
Předpokládané využití	(hm. %)	6	10	0	94	94	94	10	10	94	94	94	94	89.5
Předpokládaný propal	(hm. %)	94	90	100	6	6	6	90	90	6	6	6	6	10.5

Jak je zřejmé z údajů v tab. 12, při zpracování vsázky ze surového železa na EOP a dosažení chemického složení taveniny podle požadavku na chemické složení vysoce čisté oceli typu 26NiCrMoV115 dle DIN SEW 555, lze předpokládat celkové využití kovu na úrovni cca 90hm.%. Surové železo však nemůže být jediným zdrojem železa ve vsázce a to z důvodu limitů koncentrace uhlíku. Proto je nezbytné vsázku tvořit kombinací surového železa a DRI/HBI.

DRI/HBI s nižším podílem uhlíku, představuje nevýhody spojené s vysokým podílem oxidů křemíku a železa, které následně z větší části představují odpad ve formě strusky a s tím související nízké využití vsázky. Způsob provedení výpočtu teoretického využití vsázky z DRI/HBI při zpracování taveniny na EOP uvádí tab. 13.

**Tab. 13: Chemické složení a teoretické využití DRI/HBI**

DRI/HBI		Chemické složení													Celkem
		C	Mn	Si	SiO <sub>2</sub> +CaO	Cr	Ni	P	S	As	Sn	Sb	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Fe	
Chemické složení DRI/HBI	(hm. %)	1.00	0.40	0.10	5.30	0.01	0.01	0.025	0.015	0.0005	0.0005	0.0010	8.7	84.44	100.0
Chemické složení po zpracování na EOP	(hm. %)	0.25	0.02	0.00	0	0.01	0.01	0.002	0.002	0.0005	0.0005	0.0009	0	79.37	79.7
Předpokládané využití	(hm. %)	25	5	0	0	94	94	6	10	94	94	94	0	94	79.7
Předpokládaný propal	(hm. %)	75	95	100	100	6	6	94	90	6	6	6	100	6	20.3

Jak uvádí tab. 13, DRI/HBI je typické nízkou koncentrací nežádoucích prvků a vysokým hmotnostním podílem oxidů křemíku a železa. Po roztavení vsázky z DRI/HBI a dosažení chemického složení taveniny podle požadavku na chemické složení vysoce čisté oceli typu 26NiCrMoV115 dle DIN SEW 555, lze podle rozvahy předpokládat celkové využití kovu na úrovni cca 80hm.%.

Nízké využití vsázky je dáno zejména vysokým podílem oxidů v DRI/HBI. Podíl oxidů železa se může při porovnání dostupných kvalit DRI/HBI lišit v závislosti na dosaženém stupni metalizace železné rudy při výrobě. Podíl oxidů křemíku je pak dán kvalitou železné rudy. Uvedené oxidy je možné považovat za složky vsázky, které snižují



celkový výtěžek kovu a současně zvyšují normativní spotřebu energie potřebné k výrobě tekuté oceli. Výpočet teoretického využití v tab. 13 vychází z předpokladu, že v průběhu tavení vsázky oxidy železa obsažené v DRI/HBI nejsou redukovány a přecházejí do strusky. Pokud jsou vytvořeny podmínky pro redukci přítomných oxidů železa uhlíkem, skutečná koncentrace uhlíku v DRI/HBI a hodnota využití kovu ze vsázky se bude měnit úměrně objemu redukováných oxidů železa [33].

Z posouzení základních vsázkových surovin vyplývají směry optimalizace skladby vsázky pro výrobu vysoce čistých ocelí na EOP. Z technického hlediska je hlavním parametrem požadovaný maximální obsah uhlíku po roztavení vsázky. Ekonomická rozvaha musí zahrnovat náklady na vsázku včetně zohlednění nákladů na energii potřebnou pro roztavení vsázky ve vyjádření spotřeby na tunu tekutého kovu. Rozdíly v dosažených technických i ekonomických parametrech vsázky jsou významné. S ohledem na využití jednotlivých komponent je zřejmé, že náklady na energii nezbytnou pro roztavení vsázky rostou se zvyšujícím se podílem DRI/HBI.

Technické omezení dané limitní koncentrací uhlíku ve vsázce závisí na generaci EOP a úrovni intenzifikaci procesu tavení a oxidace. Koncentrace uhlíku ve vsázce tvořené kombinací surového železa a DRI/HBI závisí na poměru složek vsázky. S rostoucím podílem surového železa bude růst koncentrace uhlíku v tavenině. S využitím softwaru STATISTICA byla z výpočtu nárůstu koncentrace uhlíku v tavenině v závislosti na podílu surového železa ve vsázce stanovena regresní rovnice ve formě lineární funkce:

$$y = 0,0032 \cdot x + 1,1628 \quad (17)$$

Z rovnice (17) byl odvozen vzorec pro výpočet maximálního podílu surového železa ve vsázce ve vztahu k požadované koncentraci uhlíku v tavenině:

$$m_{sž} = \frac{hm.\%C_{po\ tavení} - 1,1628}{0,0032} \quad (\text{kg}) \quad (18)$$

kde

$x = m_{sž}$  – hmotnost surového železa na tunu vsázky

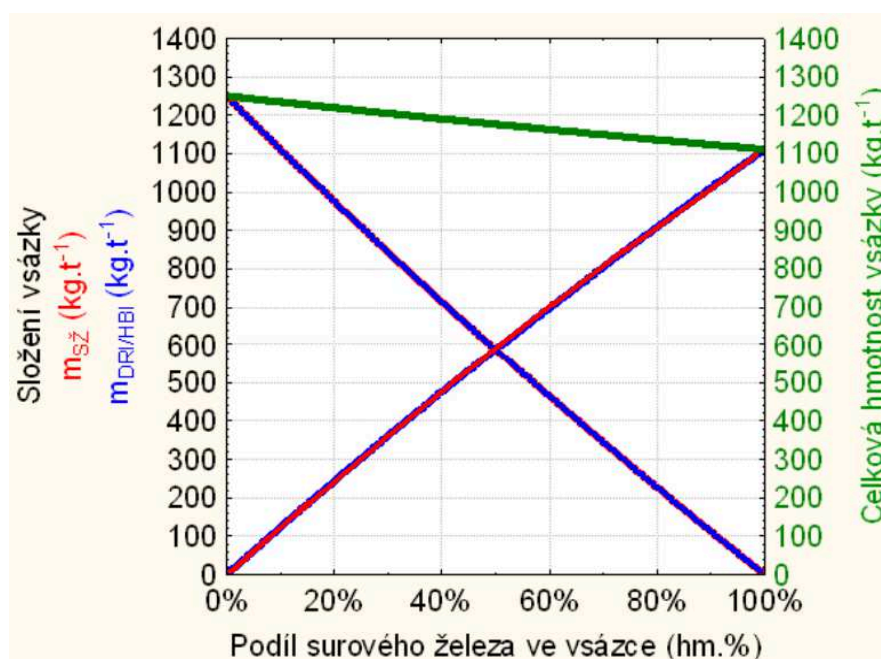
$y = hm.\%C$  – požadovaná koncentrace uhlíku po roztavení vsázky

Výpočet předpokládá ve fázi tavení využití pro surové železo 100% a pro DRI/HBI 86%, tedy využití zahrnující snížení výtěžnosti o podíl oxidů. Vzorec (18) pak

umožňuje stanovit maximální podíl surového železa z pohledu požadované limitní koncentrace uhlíku ve vsázce, přičemž požadovaná koncentrace uhlíku může nabývat hodnot v intervalu (1,1628 až 4,40) hm. %C.

Pokud je z hlediska mezní koncentrace uhlíku v tekutém kovu po roztavení vsázky definováno maximální množství surového železa, je možné stanovit množství DRI/HBI.

Celkovou hmotnost a poměr jednotlivých složek vsázky pro výrobu jedné tuny tekutého kovu uvádí obr. 28.



**Obr. 28: Závislost podílu jednotlivých složek vsázky pro výrobu tekutého kovu o hmotnosti 1t**

Grafickou závislost podílu jednotlivých komponent vsázky uvedenou na obr. 28 lze vyjádřit rovnicí pro výpočet podílu DRI/HBI ve vsázce v závislosti na podílu surového železa:

$$m_{DRI / HBI} = 1250 - 1,125 \cdot m_{SZ} \quad (\text{kg}) \quad (19)$$

Výpočet podle rovnice (18) již předpokládá reálné využití surového železa 90% a pro DRI/HBI využití 80%. Při součtu výsledných hodnot z rovnic (18) a (19) obdržíme celkové množství vsázky na tunu tekuté oceli při odpichu z EOP podle vzorce:

$$m_{vsázky} = m_{DRI / HBI} + m_{SZ} \quad (\text{kg}) \quad (20)$$

Jak je zřejmé z obr. 28, celková hmotnost vsázky na výrobu 1t tekutého kovu klesá v závislosti na rostoucím podílu surového železa ve vsázce. Z ekonomického hlediska je tedy

propočet optimálního složení vsázky závislý nejen na aktuální ceně jednotlivých komponent vsázky, ale také na ceně energie a dalších zpracovacích nákladech vynaložených v souvislosti s požadovanou hmotností a dosaženým chemickým složením základní vsázky.

Praktický příklad využití rovnic pro optimalizaci skladby vsázky vychází z experimentálních prací.

Tab. 14 dokladuje výsledek chemické analýzy taveniny ze surového železa.

**Tab. 14: Chemické složení taveniny po roztavení vsázky ze surového železa**

Chemické složení (hm.%)											
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	As	Sn	Sb
4.90	0.34	0.72	0.01	0.01	0.01	0.033	0.020	0.01	0.0009	0.0005	0.0010

Jak je zřejmé z tab. 14, tavenina ze vsázky složené pouze ze surového železa vykazuje vysokou koncentraci uhlíku, křemíku a fosforu. Zejména vysoká koncentrace uhlíku představuje při zpracování na EOP výrazné prodloužení fáze oxidace.

Na základě provozních zkušeností byla pro zpracování na EOP stanovena teoretická mezní koncentrace uhlíku ve vsázce max. 2,0hm.%. Z rovnice (18) byl vypočten maximální podíl surového železa ve vsázce na tunu tekutého kovu:

$$m_{S\check{Z}} = \frac{hm.\%C_{po\ natavení} - 1,1628}{0,0032} = \frac{2,00 - 1,1628}{0,0032} = 262kg$$

S použitím rovnice (19) byla dále pro vypočtena hmotnost DRI/HBI ve vsázce:

$$m_{DRI / HBI} = 1250 - 1,125 \cdot m_{S\check{Z}} = 1250 - 1,125 \cdot 262 = 955kg$$

Celková hmotnost vsázky na tunu tekuté oceli při odpichu z EOP podle vzorce (20) činí:

$$m_{vsázky} = m_{DRI / HBI} + m_{S\check{Z}} = 262 + 955 = 1217kg$$

Z výsledku výpočtu vyplývá, že teoretický maximální podíl surového železa ve vsázce činí 21,5hm.%. Uvedený způsob výpočtu předpokládá, že v průběhu tavení vsázky nedochází k redukci přítomných oxidů železa ani k oxidaci taveniny plynným kyslíkem. V praktických podmínkách bude proto vždy dosaženo nižší koncentrace uhlíku než je hodnota stanovená pro výpočet a to v závislosti na stupni redukce oxidů železa a míře oxidace taveniny plynným kyslíkem v průběhu tavení vsázky a následném ohřevu taveniny.

Tab. 15 uvádí výsledek chemického složení taveniny ze vsázky o hmotnosti 20,5t tvořené ze surového železa a DRI/HBI, přičemž v daném případě podíl surového železa ve vsázce činil 4,6t, což činí podíl 22,4hm. %.

**Tab. 15: Chemické složení taveniny po roztavení vsázky tvořené podílem 22,4hm.% surového železa a 77,6 hm.% DRI/HBI**

Chemické složení (hm. %)											
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	As	Sn	Sb
0.85	0.01	0.01	0.07	0.01	0.01	0.023	0.013	0.01	0.0010	0.0012	0.0010

Jak vyplývá z tab. 15, v souladu s předpokladem bylo po roztavení vsázky, vzhledem k hodnotě zadané při teoretickém výpočtu, dosaženo nižší koncentrace uhlíku.

Z hlediska požadavků na chemické složení taveniny pro výrobu vysoce čistých ocelí bylo skladbou vsázky a chemickými reakcemi v průběhu natavování bezpečně dosaženo velmi nízkých koncentrací nežádoucích prvků: Mn, Si, As, Sn, Sb. Pouze koncentrace fosforu překračovala mezní úroveň danou pro vysoce čisté oceli a vyžadovala další zpracování taveniny a úpravu struskového režimu ve fázi oxidace.

#### 4.1.2 Optimalizace struskového režimu ve fázi oxidace

Cílem optimalizace struskového režimu taveb při výrobě vysoce čistých ocelí s využitím surového železa a DRI/HBI bylo zajištění podmínek pro dosažení požadovaných obsahů manganu ( $Mn < 0,04 \text{ hm. \%}$ ) a fosforu ( $P < 0,004 \text{ hm. \%}$ ) v kovové tavenině při zpracování oceli na elektrické obloukové peci.

Koncentrace manganu a fosforu po roztavení základní vsázky na elektrické obloukové peci byla dána podílem DRI/HBI a surového železa ve vsázce, který ovlivnil nejen chemické složení kovové taveniny, ale také chemické složení strusky. Chemické složení strusky po roztavení vsázky tvořené z 22,4hm.% surového železa a DRI/HBI uvádí tab. 16.

**Tab. 16: Chemické složení strusky po roztavení vsázky 22,4hm.% SŽ a 77,6hm.% DRI/HBI**

C	S	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>
(hm. %)													
0.10	0.01	16.96	1.11	0.81	0.40	0.06	0.86	14.48	0.02	48.62	8.76	5.72	0.36

Chemické složení strusky v tab. 16 je typické vysokou koncentrací oxidu křemičitého, jehož zdrojem bylo jednak DRI/HBI a jednak produkty oxidace křemíku obsaženého v surovém železe. Současně je ve strusce zřejmý vysoký podíl oxidů železa a manganu.

Z hlediska podmínek průběhu metalurgických reakcí je podstatná hodnota bazicity strusky. Basicitu strusky, při zpracování taveniny na elektrické obloukové peci vyzdžené magnezitovými stavivý, lze definovat podílem zásaditých oxidů přítomných v oxidačních struskách ve významné míře a oxidu křemičitého:

$$B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2} \quad (21)$$

Pro strusku s chemickým složením dle tab. 15 dosahovala hodnota bazicity  $B = 0,4$ . Jednalo se tedy o kyselou strusku s velmi nízkou hodnotou bazicity. Vysoký podíl  $SiO_2$  ve strusce a vysoká aktivita kyslíku, daná koncentrací oxidů železa ve strusce, umožňovala v průběhu tavení vsázky a následném ohřevu taveniny průběh chemických reakcí, jejichž produktem je stabilní sloučenina ( $MnO \cdot SiO_2$ ). Vysoká koncentrace oxidu křemičitého ve strusce jako důsledek použití DRI/HBI a surového železa pro tvorbu vsázky tak v dané fázi tavby významně napomohla dosažení velmi nízké koncentrace manganu v tavenině. Lze tedy konstatovat, že složení komponent vsázky lze úspěšně využívat pro optimalizaci struskového režimu tavby s cílem dosažení nízké koncentrace manganu v kovové tavenině.

V průběhu tavení vsázky docházelo k výraznému opotřebení basických vyzdivek nístěje pece. Snížení opotřebení vyzdívký nístěje peci je možné úpravou bazicity strusky přísazením vápna nebo jiného zdroje zásaditých oxidů přímo do vsázky. Z hlediska zajištění podmínek pro odstranění manganu z taveniny by však bazicita strusky měla být udržována na co nejnižších hodnotách.

Nízká bazicita strusky a vysoký obsah  $SiO_2$  však zcela brání odfosfoření taveniny. Jak je zřejmé z tab. 17, podíl oxidu fosforečného ve strusce je zcela zanedbatelný. Po roztavení vsázky a dosažení požadované koncentrace křemíku a manganu v tavenině je tedy nezbytné změnit chemické složení strusky.

Po roztavení vsázky a oxidaci manganu a křemíku se množství strusky v peci pohybuje v množství cca 5 až 15 kg.t<sup>-1</sup> oceli v závislosti na stupni redukce oxidů železa obsažených ve vsázce. Pro zamezení zpětné redukce manganu do taveniny v další fázi zpracování je nutné oxidační strusku z hladiny kovu zcela odstranit. Stažením strusky je zajištěna úroveň dosažené koncentrace manganu v kovové tavenině a vytvořeny podmínky pro zahájení odfosfoření. Snížení koncentrace fosforu v kovu na požadovanou úroveň vyžaduje z hlediska vlastností strusky zcela jiné podmínky než proces snižování koncentrace manganu.

Z hlediska chemického složení strusky pro úspěšné odfosfoření taveniny se předpokládá vysoká bazicita strusky a poměr  $\frac{CaO}{Fe_xO_y} \cong 2$ . Pro zvýšení koncentrace  $Fe_xO_y$  ve strusce lze využívat řadu surovin, ovšem s ohledem na chemickou čistotu oceli a požadavky na nízké koncentrace nežádoucích prvků lze využívat opět suroviny s garantovanou úrovní chemické čistoty, tedy železnou rudu a plynný kyslík. Ostatní zdroje  $Fe_xO_y$  jakými jsou např. okuje a odprašky, představují potenciální riziko znečištění taveniny nežádoucími prvky. V případě, kdy tímto způsobem dojde ke kontaminaci tekutého kovu manganem, opětovné dosažení velmi nízké koncentrace manganu vyžaduje realizaci oxidační fáze s využitím strusek na bázi oxidu křemičitého.

V rámci experimentální tavby struska v průběhu odfosfoření taveniny vykazovala chemické složení dle tab. 17.

**Tab. 17: Příklad chemického složení strusky ve fázi odfosfoření taveniny**

C	S	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) [P]	$\frac{CaO}{\Sigma Fe_xO_y}$
(hm. %)															
0.17	0.12	16.10	7.48	0.67	3.57	0.12	0.20	42.10	1.21	10.92	1.94	7.97	6.08	101	1.8

Struska dle tab. 17 vykazuje hodnotu bazicity  $B = 4,0$ . Stupeň odfosfoření, daný rozdělovacím koeficientem:

$$L_p = \frac{(P_2O_5)}{[P]} \quad (22)$$

závisí rovněž na dodržení termodynamických a kinetických podmínek procesu odfosfoření. Výsledná úroveň koncentrace fosforu v tavenině závisela také na množství aplikovaných struskových přísad. Předpokladem dosažení velmi nízké koncentrace fosforu je neustálé udržování nerovnovážného stavu daného kapacitou strusky a rozdělovacím koeficientem. V průběhu procesu odfosfoření je možné ovlivnit kapacitu strusky zvýšením jejího objemu nebo efektivněji průběžným odstraňováním oxidační strusky s vysokým obsahem fosforu a vytvářením strusky nové. Proces oxidace a výměny strusky pro odfosfoření taveniny musí být řízen s ohledem na průběžnou změnu chemického složení taveniny s cílem dosažení koncentrací na úrovni dle tab. 18.

**Tab. 18: Maximální koncentrace prvků v tavenině před odpichem do rafinační pánve**

Chemické složení (hm.%)							
C	Mn	Si	P	Cu	As	Sn	Sb
max.	max.	max.	max.	max.	max.	max.	max.
0.25	0.02	0.04	0.003	0.10	0.0030	0.0030	0.0015

V tab. 18 je uvedeno omezení chemického složení taveniny z hlediska obsahu prvků, jejichž koncentraci je třeba v průběhu oxidační fáze tavby sledovat. Dosažení chemického složení taveniny dle tab. 18 je základním předpokladem pro ukončení oxidační fáze tavby a zahájení odpichu tekutého kovu do rafinační pánve a následného zpracování oceli na zařízení sekundární metalurgie.

Chemické složení taveniny v rámci experimentální tavby uvádí tab. 19. Kontrolní vzorek taveniny pro stanovení chemického složení byl proveden po stažení oxidační strusky před odpichem do rafinační pánve.

**Tab. 19: Koncentrace prvků v tavenině před odpichem do rafinační pánve**

Chemické složení (hm.%)											
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	As	Sn	Sb
0.14	0.01	0.01	0.05	0.02	0.01	0.002	0.012	0.01	0.0011	0.0013	0.0011

Chemické složení taveniny uvedené v tab. 19 dokládá úspěšné splnění požadavků na chemické složení základní taveniny pro výrobu vysoce čistých ocelí. Výsledek současně potvrzuje, že aplikací řízeného struskového režimu je možné efektivně dosáhnout velmi nízkých koncentrací nežádoucích prvků (Mn, Si, P) [63], [64], [65].

Při následném zpracování taveniny na zařízeních sekundární metalurgie je třeba kontrolovat úroveň znečištění možných zdrojů nežádoucích prvků (legující a struskotvorné přísady) a omezovat tak nárůst koncentrace těchto prvků v tavenině.

## 4.2 Optimalizace procesu zpracování na zařízení SM

Výroba a zpracování vysoce čistých ocelí na zřízení sekundární metalurgie, pánvové peci (LF) a zařízení pro zpracování oceli ve vakuu (VD) zahrnuje základní metalurgické operace, realizované s cílem dosažení požadovaného chemického složení a čistoty oceli jak z hlediska koncentrace nežádoucích prvků, tak i z pohledu podílu nekovových vměstků v tavenině.

Legování je v případě výroby ocelí o vysoké chemické čistotě na zařízení pánvové pece realizováno s využitím feroslitin a čistých kovů s nízkou koncentrací nežádoucích prvků. Výběrem legujících přísad je možné omezit nárůst nežádoucích prvků. Současně je nezbytné kontrolovat chemické složení přísad pro tvorbu strusky. Kontrolou a výběrem materiálů vstupujících do procesu výroby a zpracování taveniny je pak možné dosáhnout požadované výsledné chemické čistoty oceli.

Znečištění oceli nekovovými vměstkami exogenního nebo endogenního původu souvisí s vlastním metalurgickým procesem výroby oceli. V průběhu zpracování taveniny se výrazně mění chemické složení i množství nekovových vměstků. Exogenní vměstky představují znečištění oceli následkem interakce kovu s ostatními materiály využívanými při výrobě oceli. Endogenní vměstky jsou důsledkem chemických reakcí zejména síry a kyslíku s ostatními prvky rozpuštěnými v tavenině.

Z hlediska metalografické čistoty oceli je proto cílem zpracování taveniny na zařízení sekundární metalurgie dosažení velmi nízké koncentrace síry a kyslíku. Úroveň znečištění taveniny nekovovými vměstkami v okamžiku ukončení zpracování na zařízení sekundární metalurgie, před zahájením odlévání ingotů, se významnou měrou podílí na výsledné čistotě ocelového výrobku. Modifikace nekovových vměstků s využitím vápníku patří k tradičním metodám zvyšování čistoty a užitečných vlastností oceli. Přínos modifikace oceli vápníkem na zvýšení metalografické čistoty však předpokládá zajištění podmínek pro následné vyplouvání modifikovaných vměstků a jejich zachycení ve strusce.

Optimalizace procesu zpracování na zařízení sekundární metalurgie byla proto zaměřena na stanovení vlivu modifikace vápníkem a intenzity dmýchání argonu v konečné fázi dohotovení vysoce čisté oceli na úroveň znečištění taveniny nekovovými vměstkami.



#### 4.2.1 Vliv modifikace taveniny vápníkem a dmýchání argonu na čistotu oceli

Cílem experimentálních prací bylo vyhodnotit vliv doby a způsobu dmýchání argonu a příspěvek modifikace vápníkem na změnu čistoty vakuově zpracované oceli 26NiCrMoV115. Ocel dle DIN SEW 555 označená 26NiCrMoV115, s chemickým složením dle tab. 1, je určena pro výrobu rotorů energetických zařízení.

V rámci dohotovení 10 taveb oceli typu 26NiCrMoV115 dle DIN SEW 555, určené na výrobu rotorů plynových turbin, jejíž chemické složení je definováno v tab. 1, byla po vakuovém zpracování na zařízení VD provedena měření a odběry vzorků oceli a strusek. Hmotnost taveniny u sledovaných taveb činila 16 až 19 tun. Vliv doby a způsobu argonování byl zkoumán ve fázi dohotovení taveniny od okamžiku po ukončení vakuového zpracování. Teplota taveniny se v průběhu experimentu pohybovala v rozpětí 1542 až 1636°C.

Fázi dohotovení v rámci každé tavby lze rozdělit na údobí po vakuování a fázi rafinace inertním plynem po homogenizačním vakuování na ztekucení strusky a modifikaci vměstků profilem plněným směsí FeCa. V průběhu dohotovení taveb probíhalo nepřetržité dmýchání stanoveného průtoku inertního plynu dnem rafinační pánve přes tvárnici s řízenou porézností, umístěnou v osově části dna rafinační pánve. Zvolené průtoky odpovídají objemu inertního plynu 10 a 20  $\text{Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  argonu.

V průběhu dohotovení byl prováděn v intervalech 5 min. odběr vzorků ponorným vzorkovačem. Současně probíhalo i měření teploty kovu a stanovení aktivity kyslíku v oceli použitím kombinované měřicí sondy. Pro stanovení chemického složení strusky byl u všech taveb po ukončení rafinace proveden odběr vzorků strusky pro stanovení chemického složení.

Profil plněný směsí FeCa byl dávkován v okamžiku po ukončení krátkého homogenizačního vakuování zaměřeného především na ohřev a snížení viskozity strusky. V průběhu homogenizačního vakuování průtoky inertního plynu dosahovaly hodnot v intervalu 50 až 200  $\text{Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  argonu. Po ukončení homogenizace průtok argonu odpovídal hodnotám stanovených v podmínkách experimentu. Přísada FeCa profilu v množství 4  $\text{m} \cdot \text{t}^{-1}$  oceli představuje 1,03  $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$  FeCa vneseného profilem do taveniny. Parametry aplikovaného plněného profilu uvádí tab. 20.

Tab. 20: Garantované parametry ocelového profilu plněného směsí FeCa

Cívka					Složení náplně - prášek		
Délka profilu	Hmotnost náplně	Hmotnost obalu	Měrná hmotnost obalu	Měrná hmotnost náplně	Ca	Al	Fe
[m]	[kg]	[kg]	[kg.m <sup>-1</sup> ]	[kg.m <sup>-1</sup> ]	[hm. %]		
4450	1150	742	0.1667	0.2584	31.136	0.480	68.384

Experiment probíhal do okamžiku dosažení předepsané lící teploty. Následovalo ukončení dmýchání inertního plynu do oceli a transport rafinační pánve s taveninou na místo pro odlévání ingotů. Vzorky oceli i strusky byly volně vychlazeny na vzduchu a následně podrobeny laboratorním zkouškám včetně metalografických analýz. Přehled identifikace taveb značených A až M včetně podmínek při odběru vzorků uvádí tab. 21.

Tab. 21: Identifikace taveb a podmínky odběru vzorků

Tavba	A					B				C				D				E			
	274330					274337				274338				274368				274369			
Ingot číslo	27093					27096				27097				27173				27172			
Materiál	26NiCrMoV115					26NiCrMoV115				26NiCrMoV115				26NiCrMoV115				26NiCrMoV115			
	čas	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar
	[min]		[°C]		[Nl/min]		[°C]		[Nl/min]		[°C]		[Nl/min]		[°C]		[Nl/min]		[°C]		[Nl/min]
Po VD	0	A1	1617	102	20	B1	1592	66	20	C1	1591	45	10	D1	1605	52	10	E1	1630	72	10
	5	A2	1616	33	20	B2	1589	38	20	C2	1585	39	10	D2	1606	48	10	E2	1615	51	10
	10	A3	1613	71	20	B3	1584	44	20	C3	1579	49	10	D3	1603	52	10	E3	1619	65	10
	15	A4	1613	61	20	B4	1582	56	20												
	20	A5	1608	48	20																
Po FeCa	0	A6	1570	69	20	B5	1547	51	20	C4	1551	72	10	D4	1565	191	10	E4	1576	69	10
	5	A7	1567	69	20	B6	1546	55	20	C5	1548	76	0	D5	1562	34	10	E5	1571	37	10
	10	A8	1564	77	20	B7	1542	30	20	C6	1543	42	10	D6	1554	76	10	E6	1563	35	10
	15	A9	1559	59	20									D7	1560	46	10	E7	1570	55	10
	20	A10	1562	58	20									D8	1555	65	10	E8	1573	35	10
	25	A11	1556	38	20																
Tavba	F					G				H				K				M			
	274400					463745				463746				274480				274481			
Ingot číslo	27260					27350				27351				27484				27485			
Materiál	26NiCrMoV115					26NiCrMoV115				26NiCrMoV115				26NiCrMoV115				26NiCrMoV115			
	čas	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar	X	T	a <sub>[O]</sub>	Ar
	[min]		[°C]		[Nl/min]		[°C]		[Nl/min]		[°C]		[Nl/min]		[°C]		[Nl/min]		[°C]		[Nl/min]
Po VD	0	F1	1623	87	10	G1	1636	131	10	H1	1599	57	10	K1	1630	169	10	M1	1595	51	10
	5	F2	1619	75	10	G2	1633	138	10	H2	1593	43	10	K2	1630	112	10	M2	1589	53	10
	10	F3	1619	67	10	G3	1630	-	10	H3	1598	56	10	K3	1626	-	10	M3	1588	37	10
Po FeCa	0	F4	1570	73	10	G4	1579	-	10	H4	1561	55	10	K4	1570	102	10	M4	1564	73	10
	5	F5	1573	190	10	G5	1581	167	10	H5	1561	59	10	K5	1570	68	10	M5	1566	82	10
	10	F6	1571	59	10	G6	1574	104	10	H6	1566	61	10	K6	1567	63	10	M6	1565	68	10
	15	F7	1570	65	10	G7	1581	-	10	H7	1566	53	10	K7	1566	32	10	M7	1651	-	10
	20	F8	1567	55	10	G8	1577	100	10	H8	1547	44	10	K8	1564	38	10	M8	1559	65	10
	25	F9	1564	91	10																

**Analýza strusek** byla provedena ve ŽĐAS, a.s. s využitím optického emisního spektrometru s indukčně vázanou plazmou výrobce fy. GBC typ Integra XL. Porovnávací

měření byla provedena na zařízení laboratoří společnosti Materiálový a metalurgický výzkumu, s.r.o. Vítkovice. Chemické složení strusky experimentálních taveb a některé statistické údaje shrnuje tab. 22.

**Tab. 22: Průměrné chemické složení strusek experimentálních taveb**

	C	S	FeO*	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Fe <sub>celk</sub> *	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>
AVG	0.12	0.26	1.12	0.12	0.94	0.11	0.15	0.10	0.50	57.66	6.30	27.96	6.67	0.08	0.38
s	0.032	0.070	0.435	0.087	0.346	0.070	0.088	0.145	0.056	4.553	1.239	3.163	1.694	0.023	0.040
min	0.08	0.20	0.41	0.01	0.44	0.01	0.06	0.01	0.40	49.13	3.55	23.85	4.83	0.05	0.32
max	0.19	0.43	1.79	0.31	1.68	0.29	0.39	0.52	0.60	68.92	8.24	34.03	10.66	0.13	0.47

AVG – aritmetický průměr hodnot

s – směrodatná odchylka

min – minimální hodnota ve výběru

max – maximální hodnota ve výběru

Z tab. 22 vyplývá dosahované chemické složení rafinační strusky při výrobě vysoce čistých ocelí. Struska pro zpracování vysoce čistých ocelí je typická vysokým podílem oxidu vápenatého a oxidu hlinitého. Ostatní oxidy jsou udržovány na minimálních koncentracích. Nízká koncentrace oxidů železa dokládá dosažení dobrého stupně desoxidace. Chemické složení strusky a stupeň desoxidace umožňuje vysoký stupeň odsíření oceli, což je dokladováno relativně vysokou koncentrací síry ve strusce.

Chemické složení oceli bylo stanoveno ze vzorků odebraných ponorným vzorkovačem. **Analýzy chemického složení oceli** byly provedeny na optickém emisním spektrometru ARL 6440. Koncentrace plynů, kyslíku a dusíku na analyzátoru LECO TC 136. Tab. 23 uvádí výsledky měření chemického složení deseti taveb, přičemž uvedené údaje představují průměrné hodnoty ze vzorků odebraných v čase 0 až 15 minut po zpracování oceli ve vakuu.

**Tab. 23: Průměrné chemické složení sledovaných taveb po vakuovém zpracování**

Fáze	čas	T	a[O]	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	Ca	Ti	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
	[min]	[°C]																
po VD	0	1612	83.2	0.29	0.19	0.03	0.004	0.003	1.62	2.97	0.08	0.39	0.11	0.007	0.0008	0.003	0.0024	0.0042
	5	1608	63.0	0.29	0.19	0.03	0.004	0.003	1.62	2.97	0.08	0.39	0.11	0.007	0.0007	0.003	0.0022	0.0042
	10	1606	55.1	0.29	0.19	0.03	0.004	0.003	1.62	2.97	0.09	0.39	0.11	0.007	0.0005	0.003	0.0022	0.0040

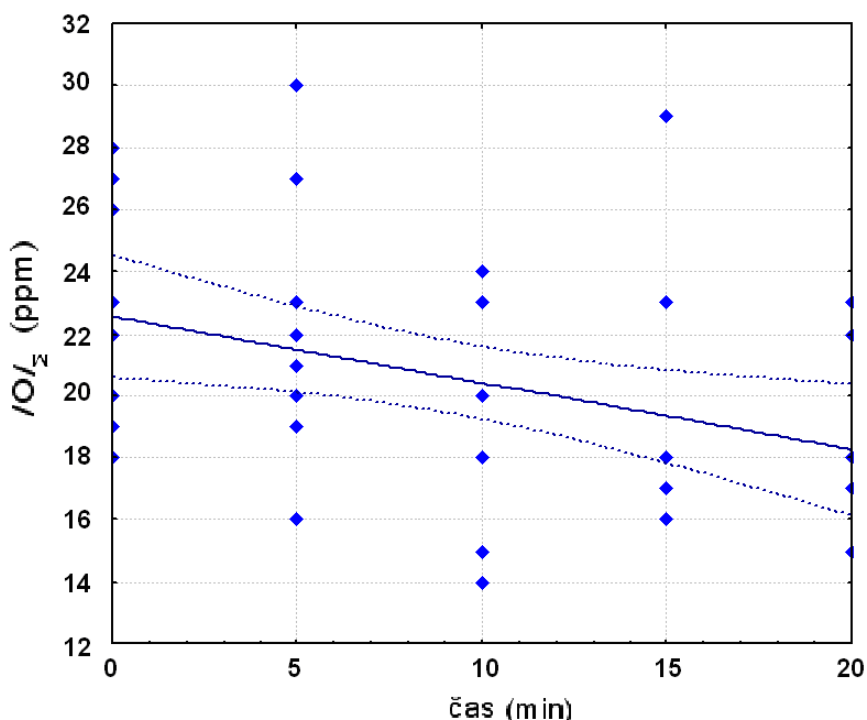
Jak je patrné z údajů v tab. 23, chemické složení oceli se v průběhu rafinace argonem prakticky nemění. Pouze u vápníku a kyslíku je patrný mírný pokles koncentrací s rostoucí dobou dmýchání argonu. Současně byl v závislosti na době dmýchání argonu pozorován pokles průměrné hodnoty aktivity kyslíku měřené ponornou kombinovanou sondou.

Tab. 24 shrnuje výsledky měření chemického složení experimentálních taveb, přičemž byly stanoveny průměrné hodnoty u vzorků odebraných v čase 0 až 20 minut po zpracování oceli plněným profilem FeCa.

**Tab. 24: Chemické složení 10taveb – po dávkování profilu plněného FeCa**

Fáze	čas [min]	T [°C]	a[O]	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Ni %	Cu %	Mo %	V %	Al %	Ca %	Ti %	O <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %
Po FeCa	0	1565	83.9	0.29	0.19	0.03	0.004	0.002	1.62	2.96	0.09	0.39	0.11	0.008	0.0015	0.003	0.0023	0.0041
	5	1565	83.7	0.29	0.19	0.03	0.004	0.002	1.62	2.96	0.09	0.39	0.11	0.008	0.0014	0.003	0.0022	0.0039
	10	1560	61.5	0.29	0.19	0.03	0.004	0.002	1.62	2.96	0.09	0.39	0.11	0.008	0.0015	0.003	0.0019	0.0040
	15	1577	51.7	0.29	0.19	0.03	0.004	0.002	1.63	2.97	0.08	0.40	0.11	0.008	0.0017	0.003	0.0021	0.0044
	20	1563	57.5	0.29	0.19	0.03	0.004	0.002	1.63	2.98	0.08	0.40	0.11	0.008	0.0018	0.003	0.0018	0.0043

Tab. 24 dokládá, že obsah legujících prvků v průběhu zpracování inertním plynem a po přísadě profilu plněného směsí FeCa zůstává prakticky konstantní. Z pohledu koncentrace vápníku bylo dosaženo mírného nárůstu a při porovnání s hodnotami před dávkování profilu plněného FeCa došlo v případě síry k poklesu průměrné hodnoty o 10ppm. Aktivita kyslíku vykazovala obdobný trend jako v případě rafinace taveniny argonem před dávkováním plněného profilu. Dosažené hodnoty aktivity byly relativně vysoké. Koncentrace plynů v závislosti na přísadě vápníku a době zpracování vykazují mírné změny. Trend změny koncentrace celkového kyslíku v oceli dokladuje obr. 29.

**Obr. 29: Trend změny koncentrace kyslíku po dávkování FeCa**

Změna koncentrace kyslíku v oceli podle obr. 29 není příliš významná. Střední hodnota obsahu kyslíku však vykazuje v průběhu dmýchání inertního plynu za dobu 20 minut pokles o 5 ppm (tj. pokles o 21% původní hodnoty), což je poměrně významné.

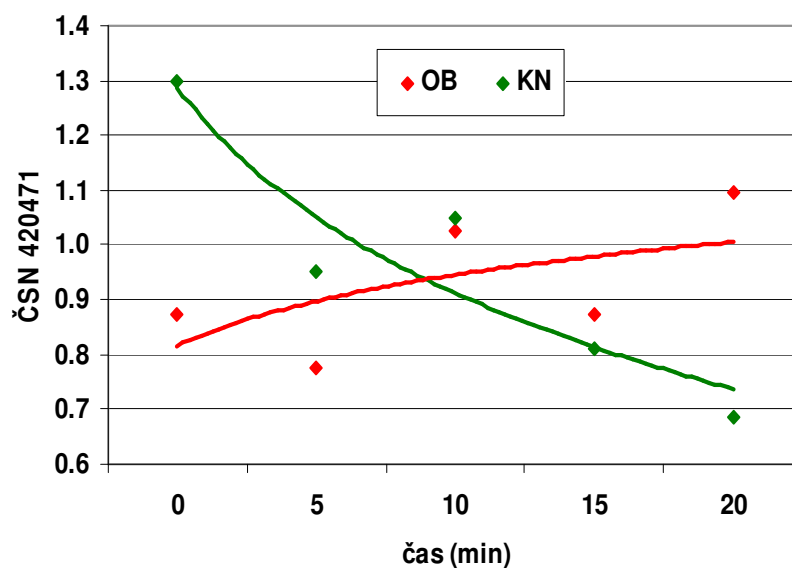
Vzorky oceli odebrané v průběhu rafinace vápníkem a argonem byly podrobeny metalografickému šetření. Průměrné hodnoty metalografické mikročistoty dle DIN 50 602 a ČSN 42 0471 vzorků experimentálních taveb ve fázi po VD a fázi po dávkování profilu plněného FeCa shrnuje tab. 25.

**Tab. 25: Průměrná úroveň mikročistoty vzorků oceli experimentálních taveb**

Fáze	čas [min]	T [°C]	a[O]	DIN 50602				ČSN	
				K1	K2	K3	K4	OB	KN
P <sub>0</sub> VD	0	1612	83.2	109.3	85.7	52.3	28.0	1.4	2.1
	5	1608	63.0	159.8	133.8	83.8	29.9	1.9	1.9
	10	1606	55.1	131.4	104.1	62.6	17.8	1.5	1.7
P <sub>0</sub> FeCa	0	1565	83.9	59.8	43.8	27.1	16.0	0.9	1.3
	5	1565	83.7	34.0	19.9	9.5	1.4	0.8	1.0
	10	1560	61.5	62.8	44.0	25.7	5.5	1.0	1.1
	15	1577	51.7	53.7	36.1	14.1	3.3	0.9	0.8
	20	1563	57.5	44.2	29.5	15.4	1.2	1.1	0.7

Při hodnocení mikročistoty dle normy ČSN 42 0471 byly nalezeny vměstky typu křemičitany netvařitelné (KN) a oxidy bodové (OB). Vzhledem k tomu, že vzorky v litém stavu obsahovaly často velké množství trhlín a ředin, bylo hodnocení mikročistoty dle DIN 50 602 na zařízení pro obrazovou analýzu LECO IA32 tímto ovlivněno. Přesto je z údajů v tab. 25 zřejmý trend zvýšení čistoty oceli v závislosti na době a způsobu dohotovení tavby. Významným způsobem byla modifikací vměstků vápníkem ovlivněna úroveň mikročistoty dle DIN 50 602 met. K4. Z tab. 25 vyplývá, že v případě analýzy vzorků oceli odebraných bezprostředně po zpracování technologií VD a v následujících 10minutách byly hodnoty mikročistoty dle DIN 50 602 met. K4 na úrovni K4 = 17.8 až 28. Modifikací vměstků vápníkem s využitím plněného profilu FeCa, při současném míchání taveniny inertním plynem, bylo ve velmi krátkém čase dosaženo výrazného snížení podílu nekovových vměstků, hodnocených metodou K4 až na hodnoty K4 < 10 resp. K4 < 5. Z hlediska hodnocení mikročistoty metodami K1 až K3 můžeme učinit obdobný závěr. Modifikací vměstků vápníkem při současném míchání taveniny inertním plynem lze tedy významným způsobem snížit podíl nekovových vměstků v oceli.

Změnu mikročistoty hodnocené dle normy ČSN 42 0471 na vzorcích oceli odebraných ve fázi rafinace argonem po dávkování profilu FeCa dokladuje obr. 30.



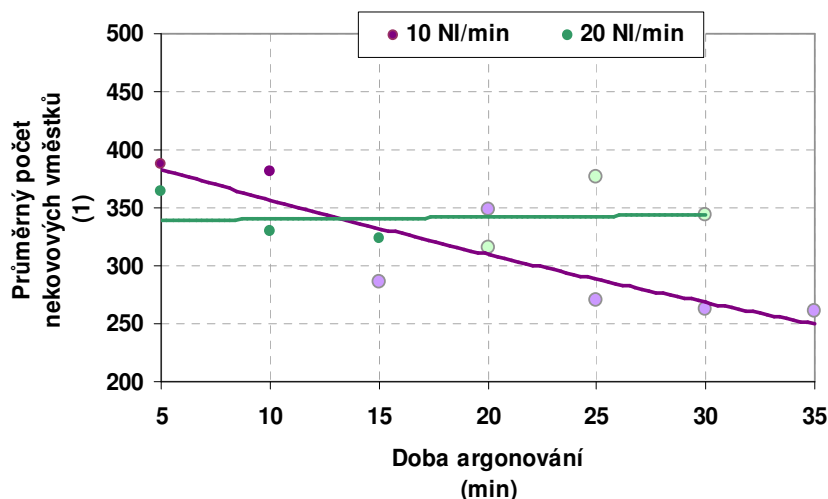
**Obr. 30: Změny mikročistoty ČSN 420471 v průběhu argonování po přidavku FeCa**

Na základě obr. 30 je možné doplnit předchozí tvrzení vyplývající z tab. 25 o skutečnost, že v průběhu rafinace taveniny inertním plynem po dávkování profilu plněného směsí FeCa dochází zejména k postupnému snižování podílu nekovových vměstků typu křemičitany netvařitelné (KN). Naopak podíl vměstků klasifikovaných jako oxidy bodové (OB) vykazuje mírný nárůst.

Posouzení vlivu různé intenzity dmýchání argonu ve fázi dohotovení na mikročistotu oceli bylo provedeno pro dvě varianty: dmýchání argonu v objemu  $10\text{Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  a  $20\text{Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ . Průtok argonu  $20\text{Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  byl nastaven v případě zpracování dvou taveb (A, B). Ostatní experimentální tavby byly zpracovány při nižším průtoku  $10\text{Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Porovnání dosažených výsledků bylo učiněno na základě posouzení čistoty vzorků odebraných v průběhu rafinace a to z hlediska průměrného počtu a znečištění zorného pole nekovovými vměstkami.

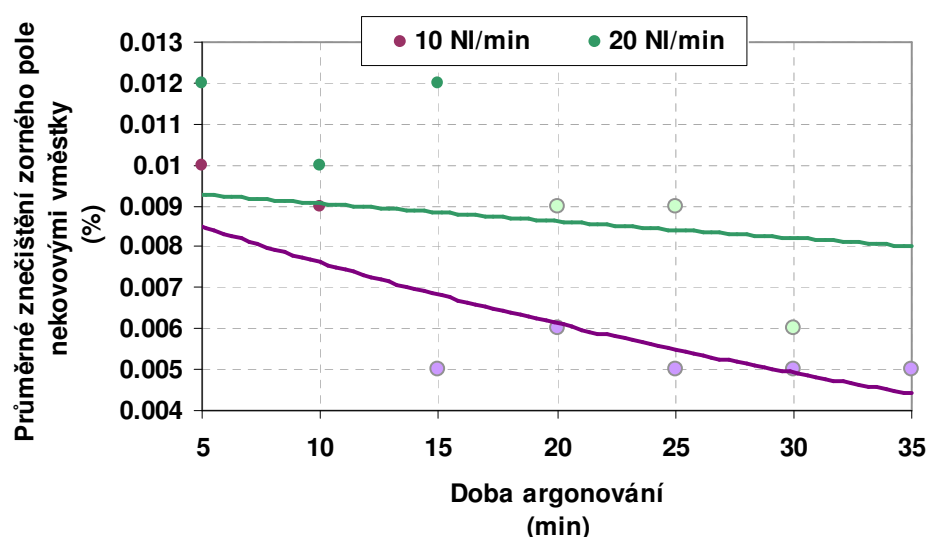
Obr. 31 dokládá trend změny průměrného počtu nekovových vměstků v zorném poli při analýze vzorků oceli experimentálních taveb. Výsledky analýzy ze vzorků oceli před a po dávkování profilu plněného FeCa jsou rozlišeny velikostí bodu v grafu.



**Obr. 31:** Trend změny průměrného počtu nekovových vměstků v průběhu zpracování po VD a přísadě profilu plněného směsí FeCa

Na základě trendů změny průměrného počtu nekovových vměstků v zorném poli vzorku oceli patrných z obr. 31 konstatujeme dosažení vyšší čistoty oceli v případě aplikace nižšího průtoku argonu.

Obr. 32 dokumentuje obdobný vliv sledovaných průtoků na průměrné znečištění zorného pole nekovovými vměstky. Výsledky analýzy ze vzorků oceli před a po dávkování profilu plněného FeCa jsou opět rozlišeny velikostí bodu v grafu.



**Obr. 32:** Trend změny průměrného znečištění zorného pole vměstky vzorku oceli z průběhu zpracování po VD a přísadě profilu plněného směsí FeCa

Také výsledky posouzení vlivu sledovaných průtoků na průměrné znečištění zorného pole nekovovými vměstkami na obr. 32 potvrzují dosažení vyšší čistoty oceli při aplikaci nižšího ze dvou ověřovaných variant průtoku argonu.

Současně je možné z hodnot na obr. 32 sledovat pozitivní vliv přísady profilu plněného směsí FeCa na snížení průměrného znečištění zorného pole nekovovými vměstkami, přičemž při nižší intenzitě dmýchání argonu je příspěvek dávkování profilu na zvýšení čistoty výraznější [66], [67].

Jak je zřejmé z výsledků experimentu hodnocení vlivu doby a způsobu dmýchání argonu na čistotu vakuově zpracované oceli po rafinaci vápníkem, při výrobě vysoce čistých ocelí je třeba dané oblasti věnovat značnou pozornost a definovat pro konkrétní výrobní podmínky jednak intenzitu dmýchání inertního plynu do oceli a současně také čas čištění oceli inertním plynem po který dochází k efektivnímu zvyšování metalografické čistoty oceli.

Pokud je rafinací vápníkem a dmýcháním inertního plynu ve fázi dohotovení tavby na zařízení sekundární metalurgie dosažena určitá úroveň znečištění oceli nekovovými vměstkami, je třeba předpokládat, že při následném odlévání do kokil bude docházet vlivem interakce odlévaného kovu s atmosférou a keramickými materiály licí sestavy k nárůstu počtu nekovových vměstků a zhoršení celkové čistoty oceli.

### 4.3 Návrhy a opatření při odlévání a tuhnutí ingotů

Metalurgické vlivy, které určují výslednou povrchovou a vnitřní jakost ingotu a ovlivňují riziko vzniku vad s ohledem na typ odlévané oceli a stupeň desoxidace oceli, zahrnují způsob odlévání, ošetření hladiny kovu licím práškem, ošetření hlavové části ingotu isolačními materiály apod.

Kromě uvedených technologických prvků vyžaduje výroba vysoce čistých ocelí, z hlediska vnitřní čistoty, optimalizaci následujících technologických prvků:

- *ochrana licího proudu při odlévání oceli z rafinační pánve,*
- *výběr a ověření odolnost licí keramiky proti působení tekuté oceli,*
- *ověření licí rychlosti s využitím numerické simulace.*

Uvedené technologické prvky představují z hlediska znečištění oceli nekovovými vměstkami v průběhu odlévání ingotů vysoký potenciál pro zhoršení dosažené čistoty oceli po zpracování na zařízeních sekundární metalurgie.



### 4.3.1 Vývoj metody pro ochranu odlévané oceli před sekundární oxidací

Sekundární oxidace odlévané oceli kyslíkem obsaženým v okolní atmosféře představuje významný zdroj znečištění oceli při odlévání do kokil. Problematika sekundární oxidace oceli se týká rozhraní výtokového uzlu z rafinační pánve a vstupu do systému licí soustavy.

Ochrana licího proudu před kontaktem s okolní atmosférou, v případech kdy není k dispozici lití oceli ve vakuu, předpokládá v oblasti výtokového uzlu z rafinační pánve aplikaci vhodného distributoru inertního plynu. Soudobé metody ochrany licího proudu jsou technicky poměrně náročné a jejich aplikaci omezují technické i ekonomické aspekty.

Vývoj distributoru pro ochranu licího proudu při odlévání ingotů byl realizován s využitím numerické simulace v podmínkách softwaru CFD (Computational Fluid Dynamics). Cílem numerických simulací bylo ověření zjednodušeného modelu distributoru plynu a následnou optimalizaci původní konstrukce pro zajištění dostatečné ochrany proudu odlévané oceli. Podmínkou pro úspěšné zamezení sekundární oxidace odlévané oceli je přetlak inertního plynu v oblasti výtokového uzlu z rafinační pánve a hlavního vtoku licí soustavy pro odlévání ingotů.

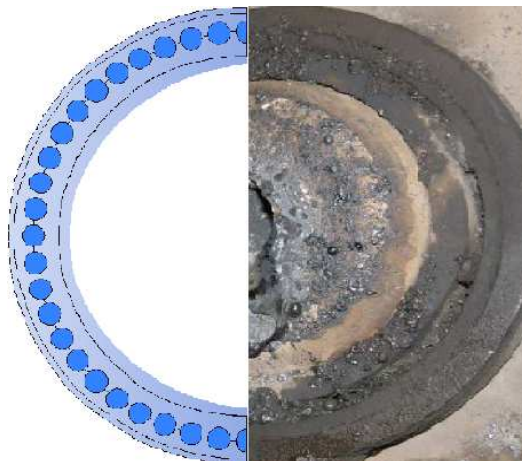
Obr. 33 dokládá zjednodušené řešení distributoru plynu na šoupátkovém uzávěru rafinační pánve, které bylo používáno v podmínkách ŽĐAS, a.s.



**Obr. 33: Původní distributor - boční a spodní pohled na šoupátkový uzávěr rafinační pánve**

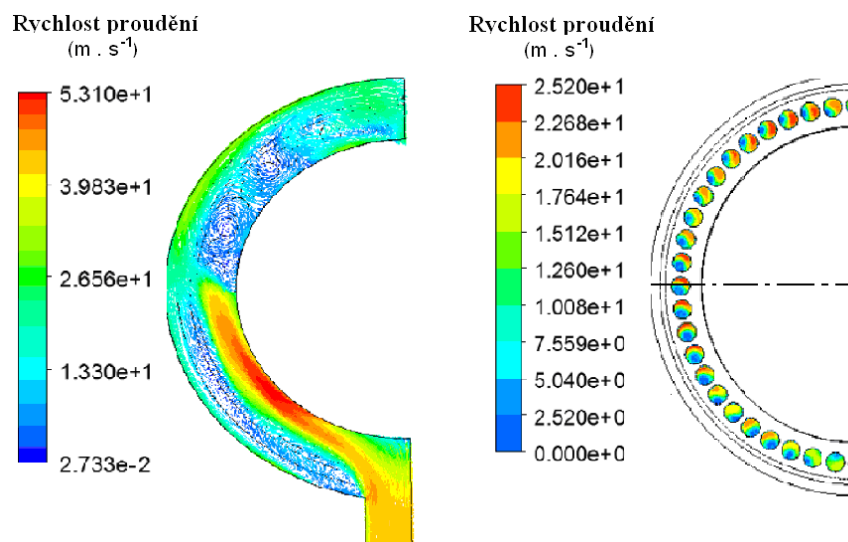
Při provozu distributoru plynu, konstrukčně řešeného dle obr. 32, byl při porovnání koncentrace kyslíku v tavenině před odléváním ingotů a výsledné koncentrace kyslíku ve výrobku prokázán nárůst obsahu kyslíku v oceli na úrovni 10 až 25ppm. Numerickou simulací

byla původní konstrukce distributoru plynu prověřena z hlediska proudění plynu v ústí distributoru. Obr. 34 znázorňuje zjednodušený model distributoru pro potřeby numerické simulace proudění plynu.



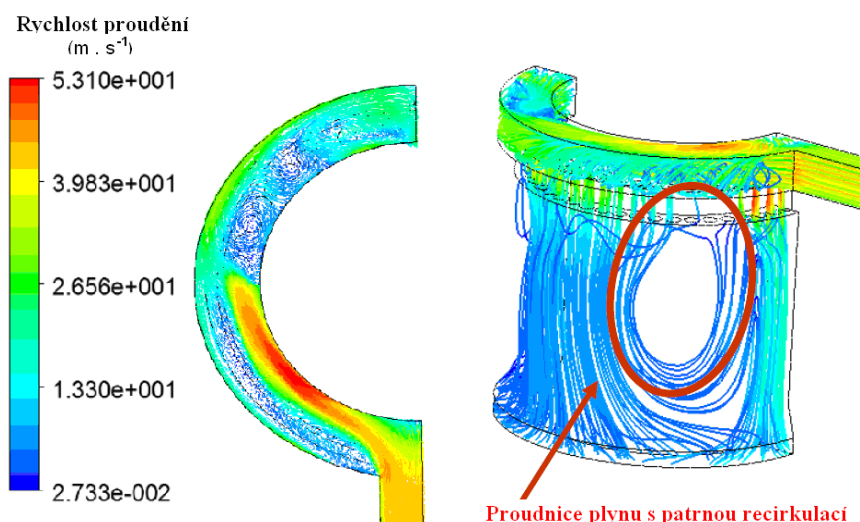
**Obr. 34:** Schéma zjednodušeného modelu distributoru pro numerickou simulaci

Výsledek numerické simulace na obr. 35 dokladuje rozložení rychlosti proudění uvnitř distributoru a na výstupu po obvodu distributoru.



**Obr. 35:** Výsledek numerické simulace - rychlost proudění uvnitř a na výstupu distributoru

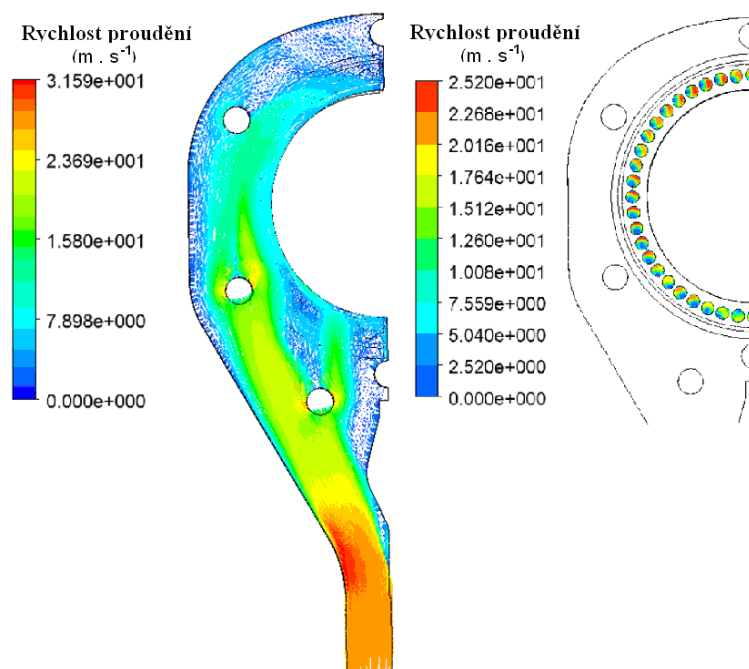
Výsledný stav proudnic na obr. 36 dokladuje nevhodné proudění plynu s patrnou recirkulací.



**Obr. 36: Původní distributor plynu – výsledek numerické simulace proudění plynu**

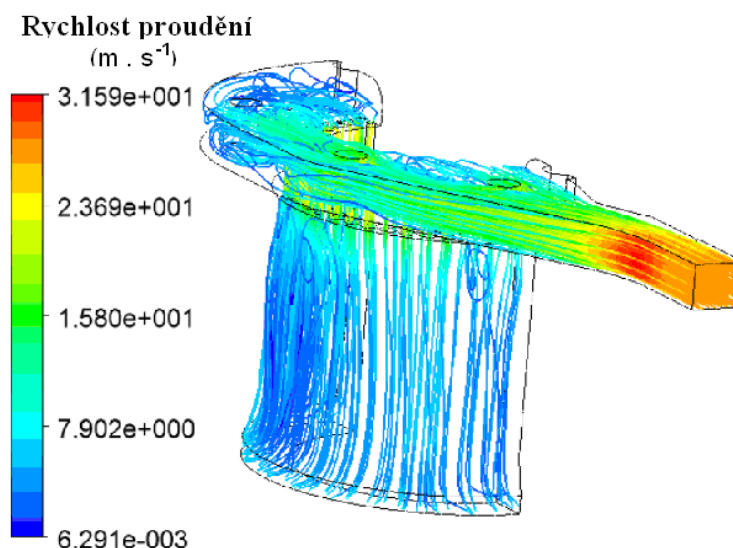
Jak je zřejmé z výsledku numerické simulace na obr. 36, původní konstrukční řešení způsobuje vysoké tlakové ztráty po obvodu distributoru a neumožňuje rovnoměrné rozložení proudnic. Patrná je oblast zpětné cirkulace plynu, která v reálných podmínkách znamená přisávání okolní atmosféry do distributoru a oblasti výtakového uzlu oceli z rafinační pánve.

V rámci vývoje distributoru plynu bylo navrženo konstrukční řešení, které optimalizuje proudění plynu a rozložení tlaku uvnitř distributoru. Výsledek ověření nové konstrukce z hlediska proudění plynu ve vnitřních sekcích distributoru dokládá obr. 37.



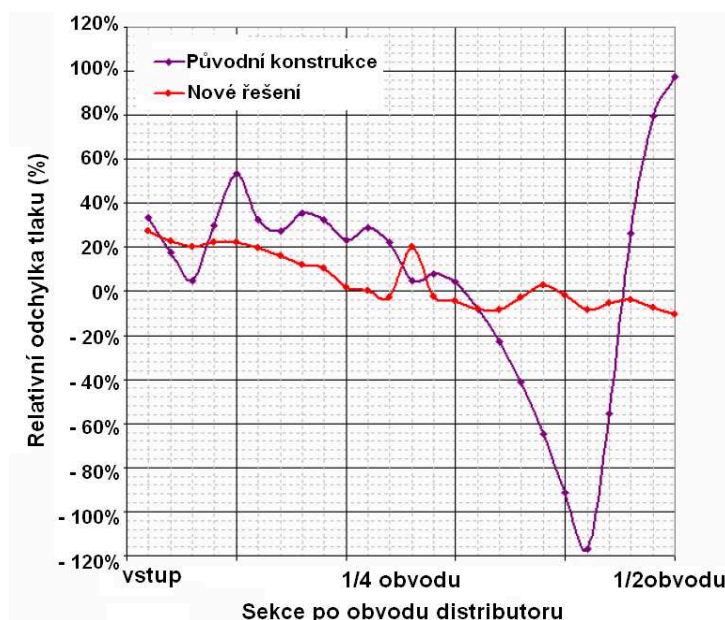
**Obr. 37: Nové konstrukční řešení distributoru plynu - rychlost proudění plynu**

Jak je zřejmé z obr. 37, nová konstrukce distributoru plynu zajišťuje v porovnání s původním řešením rovnoměrné rozložení rychlosti proudění. Rozložení proudnic plynu na výstupu z distributoru je patrný z obr. 38.



**Obr. 38:** Rozložení proudnic plynu na výstupu z distributoru

Výsledek numerické simulace a dosažení optimalizované konstrukce z hlediska porovnání tlakových ztrát po obvodu distributorů dokládá obr. 39.

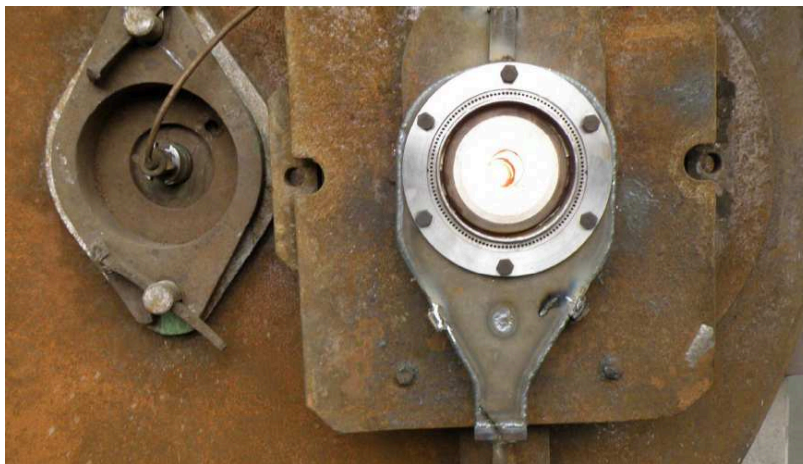


**Obr. 39:** Tlakové ztráty na výstupu po obvodu distributorů

Z obr. 38 je zřejmé snížení tlakových ztrát na výstupu po obvodu porovnávaných distributorů plynu. Numerickou simulací bylo nalezeno nové konstrukční řešení založené na

optimalizaci tvaru a vnitřního uspořádání distributoru plynu pro ochranu licího proudu odlévané oceli. Nové řešení zajišťuje stínění proudu oceli před okolní atmosférou.

Praktické provedení a instalaci nového distributoru plynu na šoupátkovém uzávěru rafinační pánve dokládá obr. 40. Přípravek na rafinační pánvi v provozních podmínkách pak znázorňuje obr. 41.



***Obr. 40: Pozice distributoru plynu na šoupátkovém uzávěru***



***Obr. 41: Ochrana licího proudu – provoz distributoru plynu***

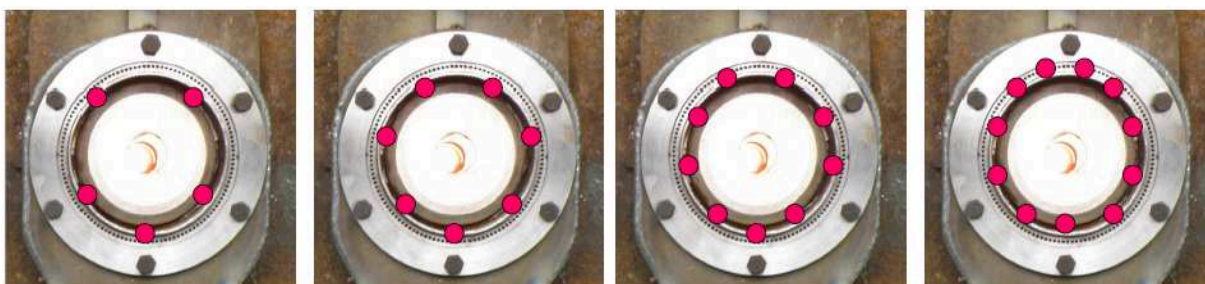
Účelná ochrana licího proudu však kromě stínění proudu oceli před okolní atmosférou vyžaduje zajištění vnitřního krytí vytvořením přetlaku inertního plynu v celé oblasti licího uzlu vymezeného výtokovým otvorem z rafinační pánve a vstupem do hlavního vtoku licí sestavy. Proto bylo v dalším kroku přistoupeno k návrhu konstrukčních úprav vyvinutého řešení distributoru plynu a ověření návrhů numerickým modelováním.

Návrh úpravy konstrukčního řešení pro zajištění vnitřního krytí přetlakem inertního plynu v oblasti řešeného licího uzlu vycházel z předpokladu, že distributor plynu je schopen



zajistit vnější stínění proudu oceli a současně přetlak mezi proudem oceli a vnějším stíněním. Řešení vycházelo z předpokladu vytvoření přídatných výstupních otvorů pro plyn v oblasti vnitřního obvodu pláště distributoru, směřovaných kolmo na výlevku resp. proud oceli. Navrhované řešení musí současně zajistit zachování vnějšího stínění proudu oceli.

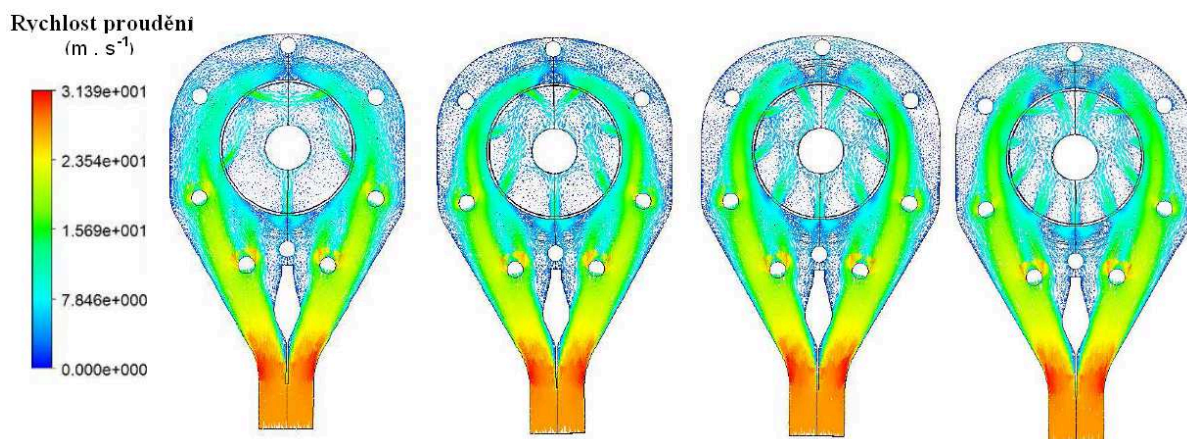
Obr. 42 dokládá návrhy rozložení různého počtu (5, 7, 9, 11) přídatných výstupních otvorů o velikosti 5mm po vnitřním obvodu pláště distributoru pro vnitřní krytí proudu oceli přetlakem inertního plynu v oblasti řešeného licího uzlu.



**Obr. 42:** Návrhy optimalizace distributoru plynu pro vytvoření vnitřního krytí

Jak je patrné z obr. 42, navrhované řešení předpokládá vytvoření vnitřního krytí prouděním plynu přes otvory po vnitřním obvodu distributoru.

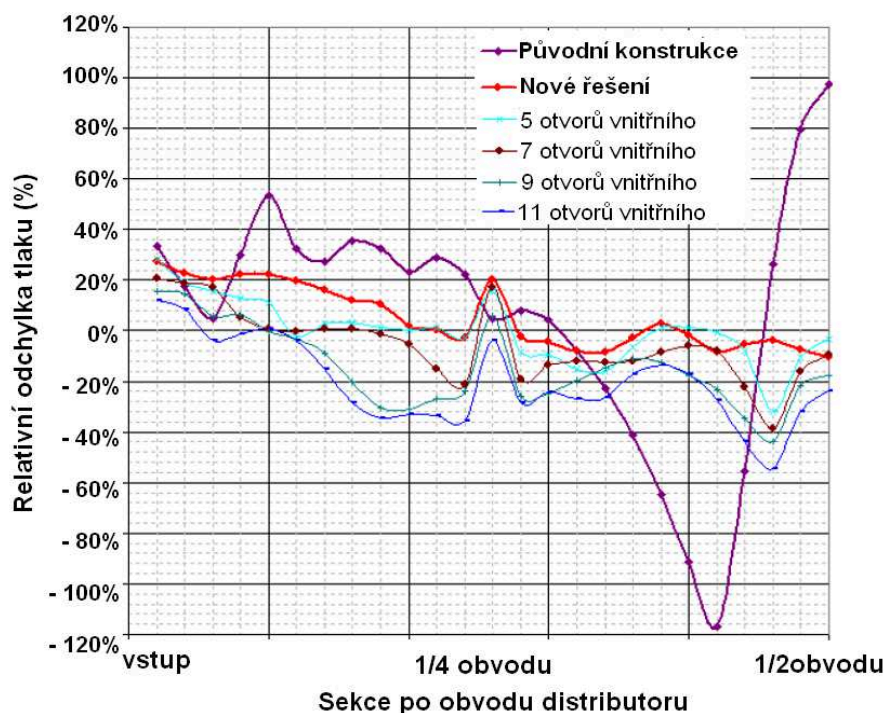
Obr. 43 dokládá výsledky numerické simulace navrhovaných řešení vnitřního krytí proudu oceli inertním plynem.



**Obr. 43:** Výsledky numerické simulace řešení vnitřního krytí proudu oceli inertním plynem

Jak je zřejmé z rozložení vektorů proudění na obr. 43 s rostoucím počtem otvorů pro vnitřní krytí proudu oceli dochází k zvýšení účinnosti vnitřního krytí při současném poklesu účinnosti vnějšího stínění.

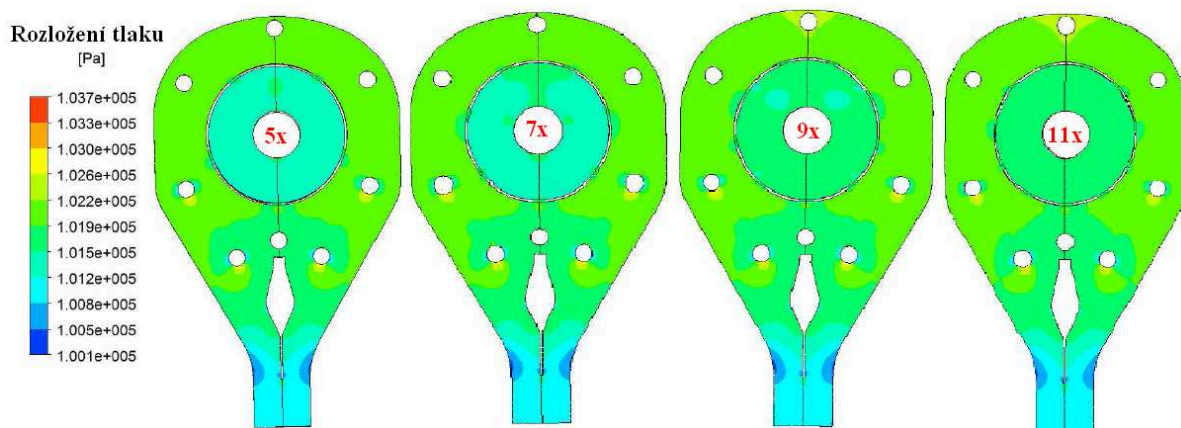
Změnu účinnosti vnějšího krytí proudu oceli je možné posoudit z hlediska porovnání tlakových ztrát po obvodu distributorů s různým počtem otvorů vnitřního krytí. Obr. 44 uvádí tlakové ztráty po obvodu distributorů pro všechny řešené konstrukční varianty.



**Obr. 44: Tlakové ztráty na výstupu po obvodu distributorů**

Na základě výsledků tlakových ztrát na obr. 44 a efektu vnitřního krytí na obr. 42 lze varianty se 7 případně 9 otvory pro vnitřní krytí považovat za optimální.

Obr. 45 dokládá rozložení tlaku v distributoru a v oblasti vnitřního krytí pro navrhovaná řešení 5 až 11 otvorů.



**Obr. 45: Rozložení tlaku v distributoru a v oblasti vnitřního krytí pro navrhovaná řešení**

Jak je zřejmé z obr. 45 rozložení tlaku plynu v distributoru a v oblasti vnitřního krytí pro navrhovaná řešení vykazuje závislost na počtu otvorů. Je patrný pozitivní vliv počtu otvorů na změny tlaku v oblasti vnitřního krytí s přímým negativním dopadem na hodnoty tlaku uvnitř distributoru, což může v důsledku znamenat zhoršení účinnosti distributoru z hlediska vnějšího krytí proudu odlévané oceli.

S využitím numerické simulace byl proveden vývoj nové konstrukce distributoru plynu pro ochranu proudu odlévané oceli. Distributor plynu proti současným řešením ochrany licího proudu znamená technické řešení, které není omezeno konkrétními podmínkami odlévání ocelových ingotů. Z ekonomického hlediska je významná počáteční investice na pořízení distributoru plynu pro každou rafinační pánev a následné náklady na údržbu a opravy, které jsou obvykle prováděny v závislosti na stupni poškození konstrukčních prvků distributoru.

Praktické ověření distributoru plynu s vnitřním krytím bylo provedeno porovnáním hodnot nárůstu obsahu kyslíku v oceli. Při aplikaci distributoru plynu původního konstrukčního řešení byly zjištěny nárůsty koncentrace kyslíku v odlévané oceli na úrovni 10 až 25ppm. Při aplikaci distributoru plynu nového konstrukčního řešení byl zaznamenán nárůst koncentrace kyslíku v odlévané oceli v rozpětí hodnot 5 až 10ppm.

Numerickou simulací a vývojem nové konstrukce distributoru plynu pro ochranu proudu odlévané oceli byla zvýšena technologická úroveň odlévání ingotů a zlepšeny podmínky pro výrobu ocelí o vysoké čistotě.

#### **4.3.2 Ověření kvality a výběr keramických materiálů vtokové soustavy**

Proces vakuového zpracování tekuté oceli a následná rafinace inertním plynem umožňuje dosažení nízkého podílu nekovových endogenních vměstků a vysoké čistoty kovu. Zajištění provozní jistoty při výrobě ingotů pro volně kované výkovky s vysokými požadavky na vnitřní čistotu vyžaduje v procesu odlévání aplikaci takových licích keramických materiálů, které v minimální míře podléhají korozním účinkům a mechanickému působení proudící tekuté oceli.

V oblasti vtokových soustav existuje v současné době řada systémů odlišných jednak způsobem přípravy soustavy a jednak chemickým složením aplikovaných keramických



materiálů. Pro odlévání ingotů jsou v současné době využívány vtokové soustavy z keramických materiálů na bázi  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ .

Posouzení licí keramiky bylo provedeno ověřením základních parametrů materiálů licích kanálků a jejich odolnosti vůči eroznímu působení oceli jakosti 26NiCrMoV115. Ověřováno bylo 5 typů žárovzdorných materiálů licích kanálků pro zjednodušení označených indexy X1 až X5.

Vlastní posouzení odolnosti licí keramiky se provádělo stanovením chemického složení, dále pomocí zkoušek otěru, měření zdánlivé pórovitosti, objemové hmotnosti, pevnosti v tlaku, pevnosti v ohybu a únosnosti v žáru. Chemické složení ověřovaných typů žárovzdorných materiálů licích kanálků uvádí tab. 26.

**Tab. 26: Základní parametry a chemické složení žárovzdorných materiálů**

Materiál	Stanovovaná složka (hm %)									
	Ztráta žiháním	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$
X1	0.25	60.52	34.09	1.24	1.82	0.33	0.26	0.09	0.75	-
X2	0.20	33.42	60.38	2.35	2.02	0.35	0.19	0.06	0.39	-
X3	0.37	38.08	55.98	1.52	1.90	0.28	0.24	0.18	1.18	-
X4	0.31	38.19	57.68	1.26	1.39	0.32	0.19	0.14	0.46	-
X5	0.20	38.51	21.34	0.50	0.63	0.12	0.11	0.40	0.45	36.49

Výsledky hodnocení zdánlivé pórovitosti, objemové hmotnosti, úroveň pevnosti v tlaku, pevnosti v ohybu a únosnost v žáru v bodu  $T_{0,5}$  zkoumaných keramických materiálů uvádí tab. 27.

**Tab. 27: Vlastnosti keramických licích materiálů**

Materiál	Zdánlivá pórovitost (%)			Objemová hmotnost ( $\text{kg.m}^{-3}$ )			Pevnost v tlaku (MPa)			Pevnost v ohybu (MPa)			Únosnost v žáru v bodu $T_{0,5}$
	1	2	Ø	1	2	Ø	1	2	Ø	1	2	Ø	
X1	23.6	24.2	23.9	2067	2054	2061	25.3	20.5	22.9	5.20	6.01	5.61	-
X2	26.5	26.7	26.6	2293	2282	2288	19.6	21.8	20.7	4.83	4.35	4.59	1259 °C
X3	14.1	14.6	14.4	2401	2395	2398	66.8	54.3	60.6	10.03	8.92	9.48	1257 °C
X4	21.4	21.4	21.4	2337	2338	2338	22.5	22.7	22.6	6.23	8.06	7.15	1467 °C
X5	18.5	18.4	18.5	2983	2986	2985	23.9	27.4	25.7	5.66	7.48	6.57	-

*U vzorků X1, X5 nebylo možné vyrobit vzorečky odpovídajících rozměrů pro hodnocení únosnosti v žáru*

Zkoušky odolnosti keramických materiálů proti otěru byly provedeny dle normy EN 993-20. K těmto zkouškám byly vyřezány z jednotlivých licích kanálků tělíska o rozměru přibližně (70×70×25 až 30)mm. Vzorky byly očištěny od povrchových nečistot, fotografovány, změřeny a zváženy. Následovalo provedení zkoušky.

Po provedení zkoušky byly vzorky očištěny a zváženy s přesností  $\pm 0,1\text{g}$ . Následně byl stanoven objem otěrem odstraněného materiálu podle rovnice (23) a získané výsledky jsou uvedeny v tab. 28:

$$A = \left( \frac{m_1 - m_2}{\rho} \right) \quad (23)$$

kde:

$A$	-	objem otěrem odstraněného materiálu ( $\text{cm}^3$ ),
$m_1$	-	hmotnost před zkouškou (g),
$m_2$	-	hmotnost po zkoušce (g),
$\rho$	-	objemová hmotnost ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

**Tab. 28: Naměřené a vypočítané výsledky dle zkoušky otěruvzdornosti**

Označení materiálu	$m_1$	$m_2$	$\rho$	Otěr A	Poměrné hodnoty otěru	Pořadí dle odolnosti proti otěru
	(g)	(g)	( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )			
X1	158.2	111.7	2.06	23	2.3	3
X2	342.1	267.3	2.29	33	3.3	5
X3	347.0	317.1	2.40	12	1.2	2
X4	464.2	390.2	2.34	32	3.2	4
X5	226.9	197.1	2.98	10	1.0	1

Nejvyšší odolnost proti otěru dle tab. 28 vykazuje materiál X5. Přiřadíme-li materiálu X5 hodnotu otěru „1“ pak je možné přiřadit ostatním materiálům poměrné hodnoty otěru.

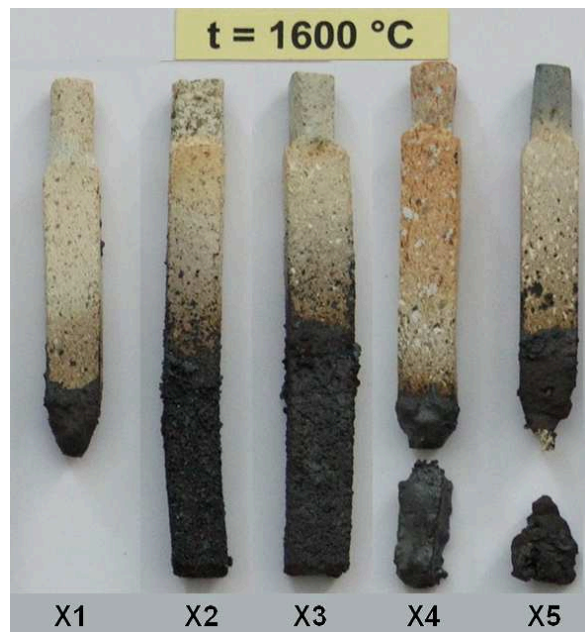
Ověření odolnosti žárovzdorných materiálů licích kanálků vůči eroznímu působení oceli jakosti 26NiCrMoV115 bylo realizováno v několika krocích. K experimentům interakcí tekuté oceli a keramických materiálů byla použita indukční vysokofrekvenční pec GV 22 o výkonu 30kW a frekvenci 450Hz, střední průměr induktoru 110mm. Vzorky oceli 26NiCrMoV115 byly taveny v magnezitovém kelímku výšky 82mm, vnitřním průměru 35mm. Pracovní prostor pece byl uzavřen a během tavby se přiváděl nad hladinu taveniny konstantním průtokem 0,5 l.min<sup>-1</sup> inertní plyn – argon. Měření teploty taveniny bylo prováděno v pětiminutových intervalech termočlánkem PtRh6 – PtRh30 umístěným v ochranné trubici z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pro ověření odolnosti keramických licích materiálů byly zvoleny experimentální teploty 1550°C a 1600°C a doba působení taveniny na ponořený vzorek keramického materiálu byla 20 minut. Hodnocení tělísek bylo provedeno jednak na základě vzájemného porovnání a jednak na základě vizuálního a hmotnostního srovnání tělísek před a po

experimentu. Na obr. 46, 47 jsou souhrnně prezentována tělíska po expozici 20 minut při teplotě 1550°C a po expozici při teplotě 1600°C.



**Obr. 46: Tělíska keramických materiálů po expozici**  
**Teplota 1550 °C – 20 minut**



**Obr. 47: Tělíska keramických materiálů po expozici**  
**Teplota 1600 °C – 20 minut**

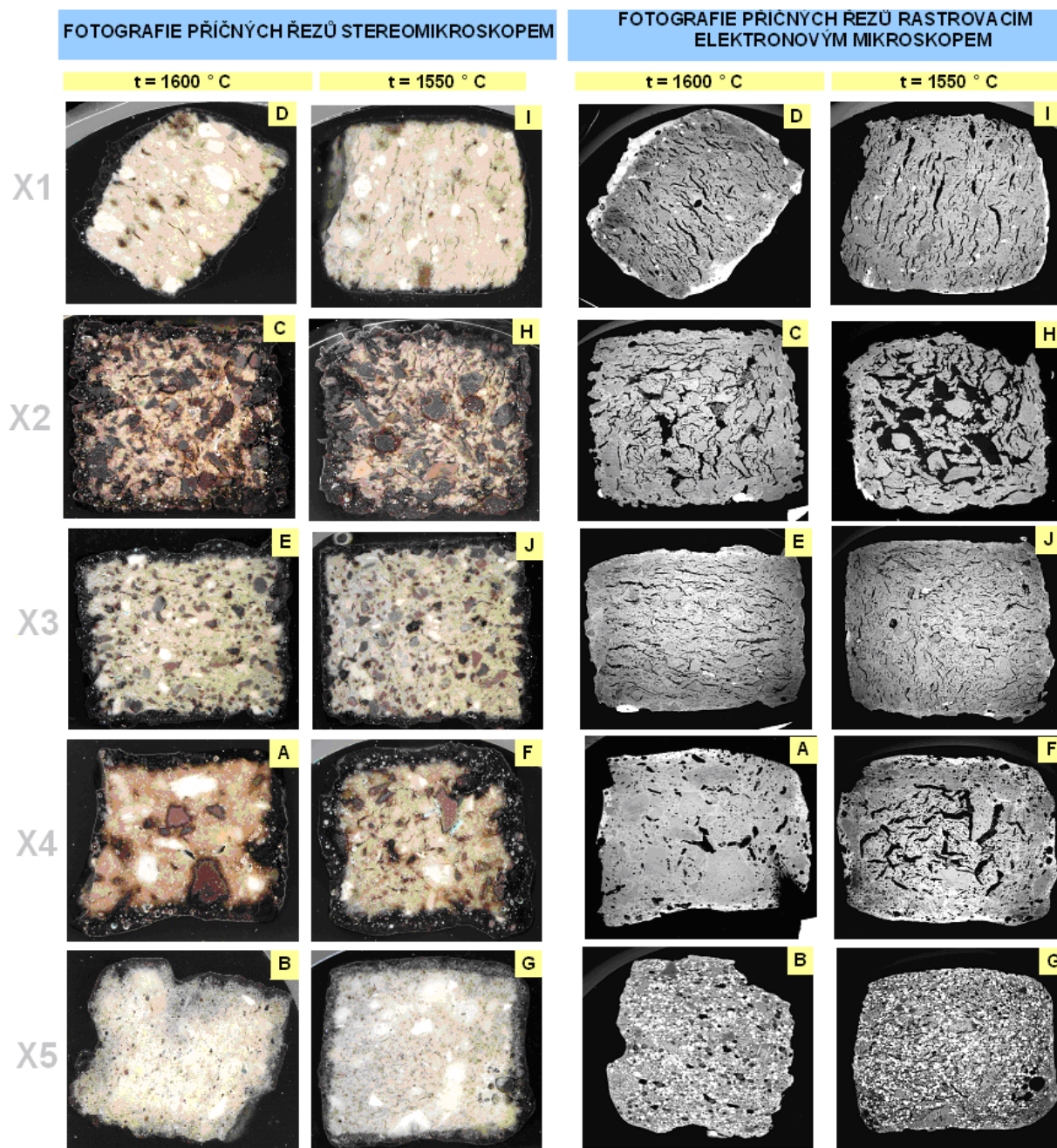
Z obr. 46 je zřejmé, že při pracovní teplotě 1550°C všechny materiály vydržely expozici 20 minut v roztavené oceli. Při teplotě 1600°C materiály X1, X4 a X5 čas expozice 20 minut nevydržely a v průběhu expozice došlo k jejich předčasnému porušení. Materiál X1 byl odtaven již po 8 minutách, materiál X4 po 15 minutách a materiál X5 po 17 minutách. Zbývající materiály, X2, X3 odolaly při teplotě 1600°C době expozice 20 minut.

Kromě vizuálního hodnocení z fotografií pořízených po experimentu bylo provedeno porovnání rozsahu koroze z fotodokumentace vybroušených příčných řezů jednotlivých tělísek pomocí stereomikroskopu Olympus. Snímky ze stereomikroskopu na obr. 48 představují příčný řez vzorků dokumentující strukturu hodnoceného keramického materiálu. Ze snímků lze získat představu o stupni degradace a rozsahu penetrace roztavené oceli do struktury keramického materiálu.

Pro doplnění míry opotřebování byly pořízeny snímky na rastrovacím elektronovém mikroskopu Tescan Vega. Pomocí snímků na obr. 48 lze získat představu o rozsahu degradace a penetrace. Jsou rovněž jasně patrné jednak trhliny a praskliny vzniklé teplotním,



mechanickým a chemickým působením roztavené oceli a jednak zrnitost, hustota materiálu a stupeň porezity.



**Obr. 48: Hodnocení penetrace kovu do keramických materiálů zkušebních tělísek**

Obr. 48 potvrzuje rozdílný stupeň opotřebení vzorků keramických materiálů a penetrace roztaveného kovu.

Ze zjištěných výsledků, dosažených jednotlivými metodami hodnocení, lze stanovit pořadí z hlediska splnění podmínek a požadavků pro odlévání vysoce čistých ocelí keramických materiálů uvedené v tab. 29.

**Tab. 29: Průběžné a souhrnné hodnocení keramických materiálů**

Materiál	Pořadí								Σ	Celkové pořadí
	Opotřebení				Otěr	Zdánlivá pórovitost	Pevnost v tlaku	Pevnost v ohybu		
	Změna hmotnosti		Vizuální hodnocení							
	1550 °C	1600 °C	1550 °C	1600 °C						
X3	2	2	1	1	2	1	1	2	12	1
X5	3	5	3	4	1	2	2	3	23	2
X2	1	1	2	2	5	5	5	4	25	3
X4	4	3	4	3	4	3	4	1	26	4
X1	5	4	5	5	3	4	3	5	34	5

Z výsledků hodnocení uvedených v tab. 29 jakost označená X3 – keramický materiál na bázi  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  se zvýšeným podílem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – prokázala z hlediska požadavků na keramické materiály pro odlévání vysoce čistých ocelí nejvyšší kvalitu [68], [69], [70].

Z výsledků provedeného zkoumání a měření vlastností licí keramiky vyplývá řada skutečností, které je při výběru vhodné licí keramiky nutno respektovat.

Bylo zjištěno, že v případě materiálů na bázi  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  vyšší koncentrace  $\text{Al}_2\text{O}_3$  významnou měrou přispívá k zvýšení odolnosti keramického materiálu proti působení tekuté oceli. Současně však korozní odolnost významně ovlivňuje zrnitost, hustota a stupeň porezity keramického materiálu. Z hlediska vlastností oceli je současně při výběru licí keramiky nezbytné respektovat teplotu odlévaného kovu. Lze předpokládat, že významným faktorem ovlivňujícím korozní odolnost licí keramiky bude také chemické složení odlévané oceli, zejména pak podíl prvků schopných chemicky reagovat a redukovat oxidy obsažené v keramickém materiálu.

V rámci ověření a vyhodnocení licí keramiky byly zkouškami prokázány, rozdílné parametry keramických materiálů využívaných v současnosti při odlévání oceli do kokil. Zvolená metodika ověření kvality keramických materiálů přispěla k vytvoření podkladů pro výběr licí keramiky vhodné pro odlévání ocelí s požadavky na vysokou čistotu.

### 4.3.3 Numerická simulace proudění oceli v kokile při odlévání ingotů

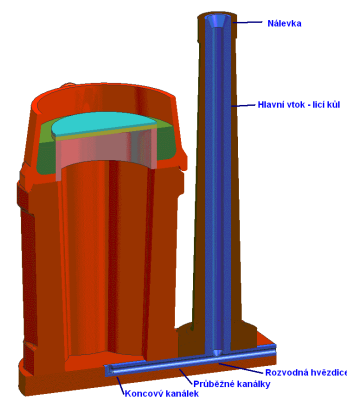
Výroba vysoce čistých ocelí v oblasti odlévání ocelových ingotů byla dále posuzována z hlediska podmínek proudění tekutého kovu v kokile. Pro vyhodnocení současného stavu a ověření možného směru optimalizace procesu odlévání ingotů byla využita numerická simulace v podmínkách softwaru MAGMA s využitím modulu SOLVER 5.

Odlévání oceli do kokil, přes vtokovou soustavu spodem s přímým ústím koncového kanálku, je využíváno u všech výrobců ingotů na území České republiky. Jednou z příčin nevyhovující vnitřní kvality ocelových ingotů jsou procesy probíhající v průběhu odlévání, které v důsledku zhoršují čistotu odlévané oceli vlivem sekundární oxidace a zanášení nekovových vměstků z keramických materiálů do těla ingotu. Kromě výtokového uzlu oceli z rafinační pánve a následné interakce tekutého kovu s keramikou vtokové soustavy, je dalším potenciálním rizikem znečištění taveniny exogenními vměstkami, způsob proudění oceli v průběhu plnění kokily [71], [72], [73], [74].

Numerickou simulací v podmínkách softwaru MAGMA byly modelovány podmínky plnění kokily tekutým kovem s využitím keramických materiálů vtokové soustavy s typizovanými rozměry uvedenými v tab. 30.

**Tab. 30: Rozměry vtokové soustavy pro odlévání ingotu**

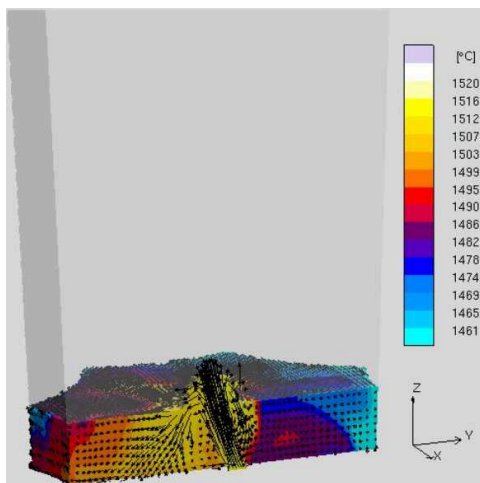
	Vnitřní průměr kanálku		Délka (mm)
	Vstupní	Výstupní	
	(mm)	(mm)	
Hlavní vtok	100	100	1500
Rozvodná hvězdice	100	40	100
Průběžné kanálky	45	45	800
Koncový kanálek	45	40	250



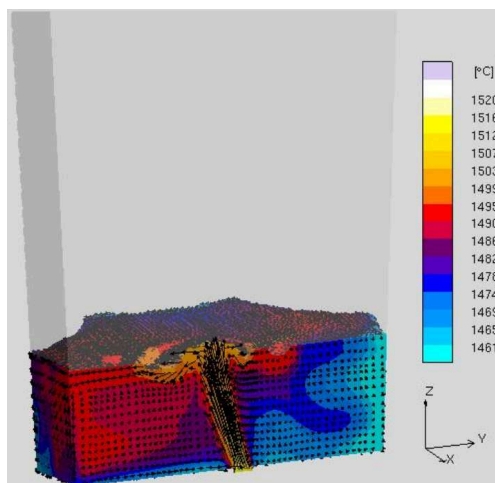
Pro podmínky numerické simulace byla vybrána ocel jakosti 26NiCrMoV115 dle DIN SEW 555 a kokila typu 8K10.0 pro odlévání kovářských ingotů o hmotnosti 9700kg. Teplota odlévaného kovu vycházela z praktických podmínek pro odlévání oceli do kokil, kdy je teplota kovu v pánvi vyšší o 50°C nad teplotu likvidu dané jakosti odlévané oceli. Rychlost odlévání byla v podmínkách numerické simulace řízena licím výkonem ve třech variantách: 0,7 t.min<sup>-1</sup>, 1,0 t.min<sup>-1</sup> a 1,3 t.min<sup>-1</sup>.

Výsledky numerické simulace, z hlediska proudění kovu ve fázích plnění kokily tekutým kovem, při licím výkonu 1,0 t.min<sup>-1</sup> uvádí obr. 49 až 52.

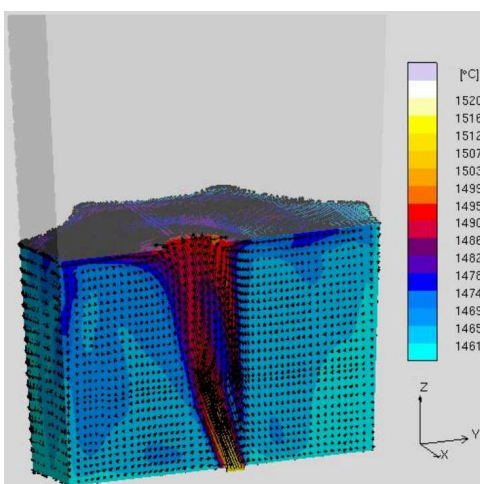




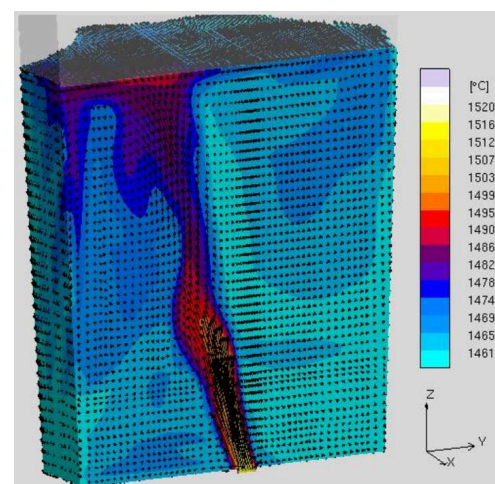
**Obr. 49: Plnění kokily - 6% objemu**



**Obr. 50: Plnění kokily - 12% objemu**



**Obr. 51: Plnění kokily - 24% objemu**



**Obr. 52: Plnění kokily - 44% objemu**

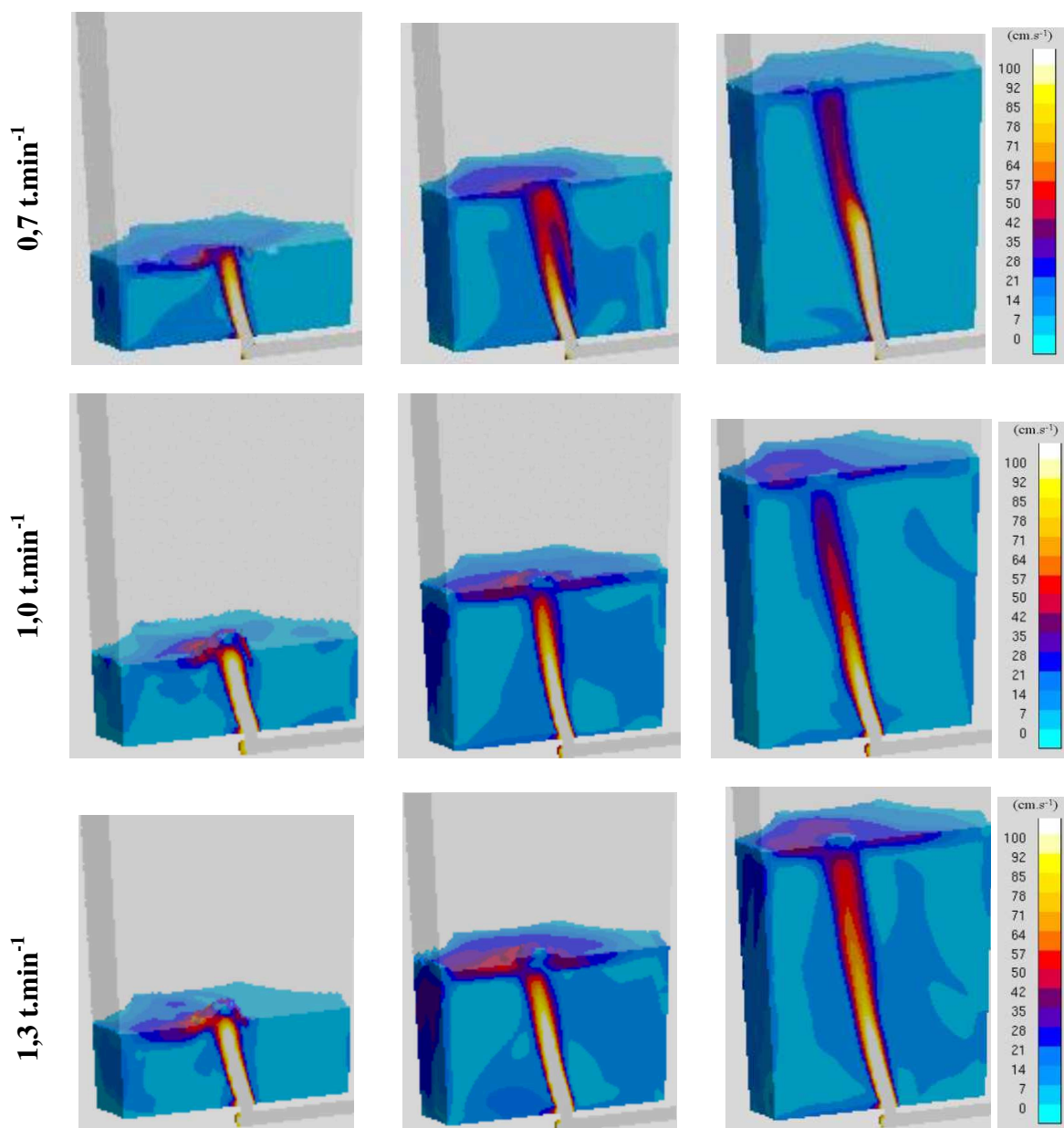
Obr. 49 až 52 dokládají výsledky numerické simulace plnění kokily tekutým kovem jednak z hlediska rozložení teplot, ale zejména s ohledem na velikost a směr vektorů proudění tekutého kovu. Nejvyšší hodnoty velikosti vektorů proudění taveniny byly pozorovány při zahájení a v počátečních fázích plnění kokily uvedené na obr. 49. Zvýšení objemu kovu v kokile resp. růst vzdálenosti hladiny kovu od ústí licího kanálku, přispívá podle výsledků numerické simulace na obr. 50, 51, k postupnému snižování hodnot velikosti vektorů proudění a rizika odkrývání hladiny kovu. V okamžiku naplnění 44% objemu kokily, podle obr. 52, dochází k potlačení jevu intenzivního proudění na hladině kovu.

Obr. 53 uvádí porovnání výsledků numerické simulace rychlosti proudění kovu ve vybraných fázích plnění kokily tekutým kovem při rozdílném objemovém průtoku.

**12% objemu**

**24% objemu**

**42% objemu**



**Obr. 53: Porovnání rychlosti proudění kovu při rozdílném objemovém průtoku**

Z výsledku numerické simulace na obr. 53 je patrné, že za daných podmínek odlévání dochází s rostoucím licím výkonem ke zvyšování intenzity proudění taveniny na hladině kovu v kokile. Intenzita proudění taveniny při plnění kokily způsobuje odkrývání hladiny chráněné licím práškem, což je spojené s jevem sekundární oxidace kovu a rizikem zanášení částic licího prášku do těla ingotu.

Vypočtené hodnoty střední průtokové rychlosti ( $M_V$ ) a jejich změnu v podmínkách vtokové soustavy pro odlévání ingotů v závislosti na licím výkonu ( $D_P$ ) uvádí tab. 31.



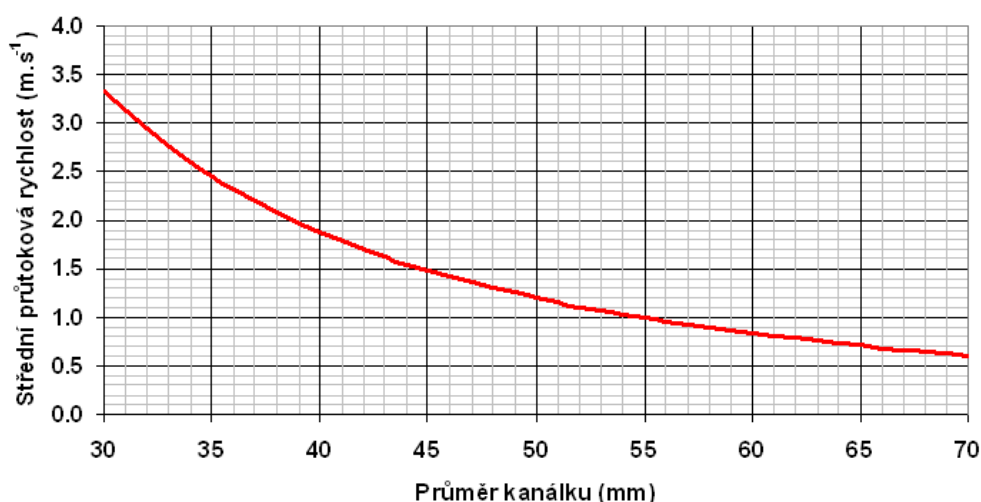
**Tab. 31: Vypočtené hodnoty střední průtokové rychlosti v závislosti na licím výkonu**

	d	S	D <sub>p</sub>		V <sub>p</sub>		M <sub>v</sub>	
	[mm]	[m <sup>3</sup> ]	[t.min <sup>-1</sup> ]	[kg.s <sup>-1</sup> ]	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[cm.s <sup>-1</sup> ]	[m.s <sup>-1</sup> ]
Licí kůl	100	0.0079	0.7	11.7	0.0017	1650.7	21	0.2
Kanálek	45	0.0016					104	1.0
Ústí kanálku	40	0.0013					131	1.3
Licí kůl	100	0.0079	1.0	16.7	0.0024	2358.1	30	0.3
Kanálek	45	0.0016					148	1.5
Ústí kanálku	40	0.0013					188	1.9
Licí kůl	100	0.0079	1.3	21.7	0.0031	3065.5	39	0.4
Kanálek	45	0.0016					193	1.9
Ústí kanálku	40	0.0013					244	2.4

Z tab. 31 vyplývá podstatná změna střední průtokové rychlosti v celém systému vtokové soustavy, v přímé vazbě na zvolený licí výkon. Zejména hodnoty střední průtokové rychlosti v ústí koncového kanálku vykazují pro jednotlivé případy významné rozdíly.

Na základě výpočtů a výsledků numerické simulace byla optimalizace proudění kovu v tavenině zaměřena na snížení střední průtokové rychlosti proudu odlévaného kovu v ústí koncového kanálu.

Vzhledem k požadavkům na rychlost plnění kokily tekutým kovem, daných vlivem rychlosti stoupání hladiny v kokile na povrchovou kvalitu ingotu, nebylo možné snížení střední průtokové rychlosti proudu odlévaného kovu v ústí koncového kanálu změnou licího výkonu. Jak vyplývá z tab. 31, další z proměnných, která vykazuje podstatný vliv na střední průtokovou rychlost je vnitřní průměr kanálků. Závislost střední průtokové rychlosti na průměru kanálku při licím výkonu 1,0 t.min<sup>-1</sup> dokládá obr. 54.



**Obr. 54: Závislost střední průtokové rychlosti na průměru kanálku - licí výkon 1,0 t.min<sup>-1</sup>**

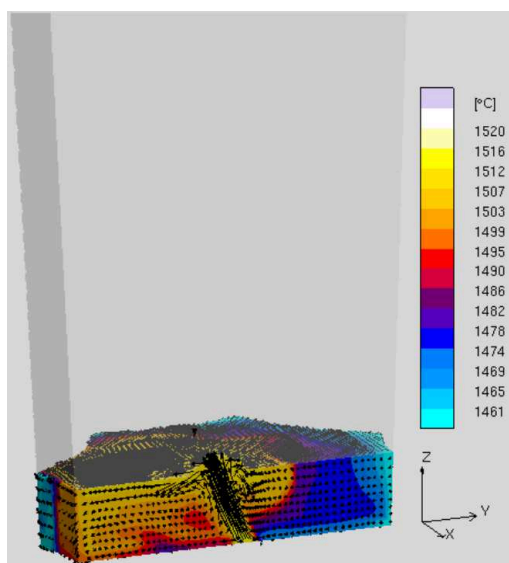
Na základě závislosti střední průtokové rychlosti na průměru kanálku dle obr. 53 byly pro další numerické simulace v podmínkách MAGMA upraveny rozměry vnitřního průměru kanálků vtokové soustavy dle údajů v tab. 32.

**Tab. 32: Úprava rozměrů vnitřních průměrů kanálků vtokové soustavy**

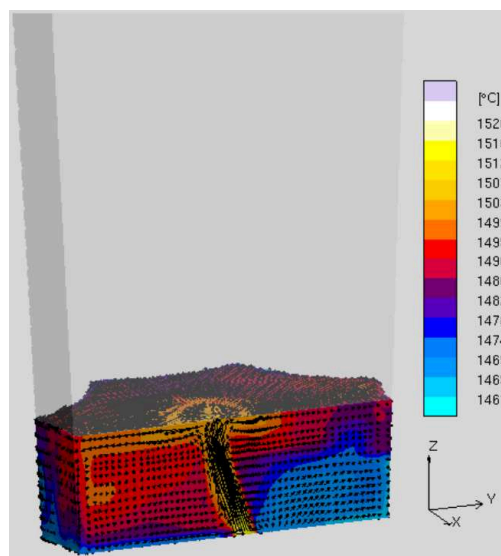
	Vnitřní průměr kanálku		Délka
	Vstupní	Výstupní	
	(mm)	(mm)	
Hlavní vtok	100	100	1500
Rozvodná hvězdice	100	60	100
Průběžné kanálky	60	60	800
Koncový kanálek	60	60	250

Při využití vtokové soustavy s vnitřním průměrem kanálků uvedených v tab. 32 bude pro licí výkon  $1,0 \text{ t} \cdot \text{min}^{-1}$ , dosaženo snížení střední průtokové rychlosti v ústí koncového kanálku o 58%.

Obr. 55, 56 uvádí výsledky numerické simulace proudění kovu v kokile při licím výkonu  $1,0 \text{ t} \cdot \text{min}^{-1}$ , pro variantu s úpravou vtokové soustavy dle tab. 32.

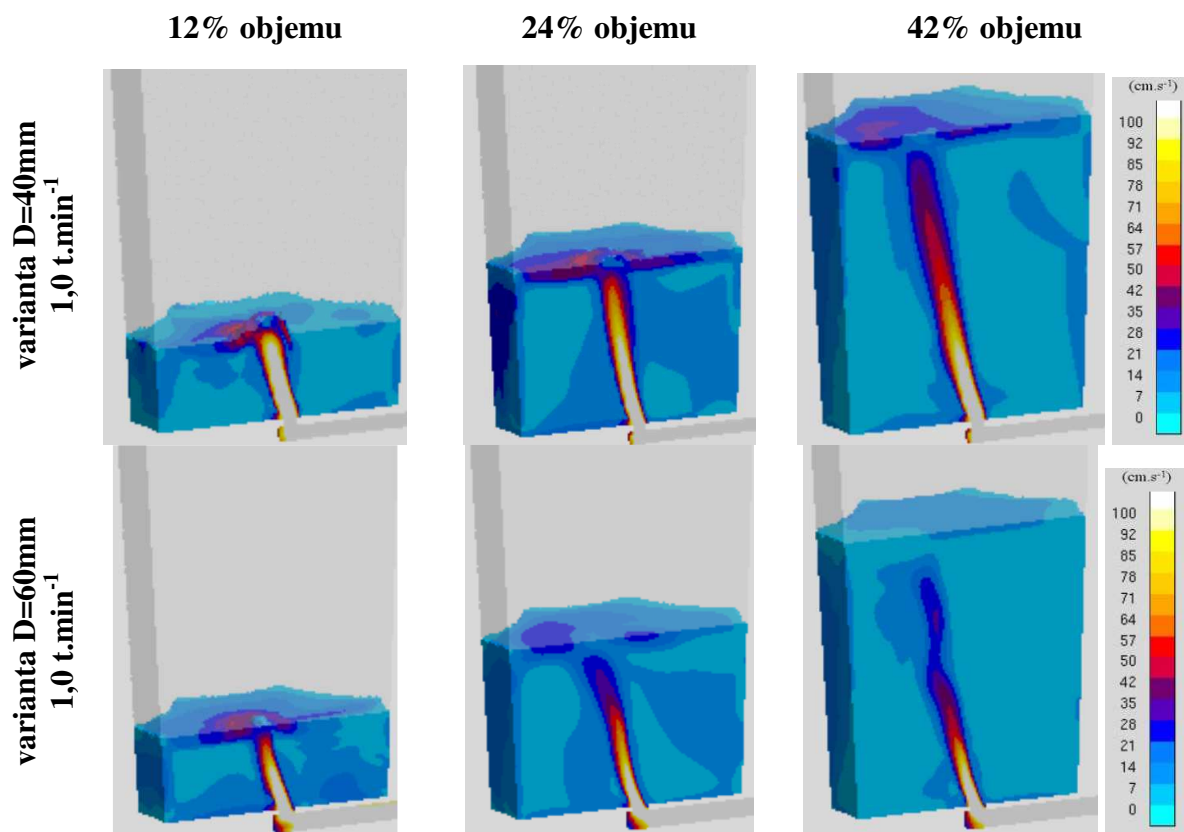


**Obr. 55: Plnění kokily - 6% objemu**



**Obr. 56: Plnění kokily - 12% objemu**

Z obr. 55 je zřejmý pozitivní vliv úpravy rozměrů vnitřního průměru kanálků vtokové soustavy na intenzitu proudění kovu při plnění kokily tekutým kovem. Porovnání výsledků numerické simulace nové varianty vtokové soustavy s původním stavem pro dané objemy naplnění kokily uvádí obr. 57.



**Obr. 57: Rychlosti proudění kovu v kokile při rozdílném vnitřním průměru kanálků**

Porovnání výsledků numerické simulace původní varianty a po úpravě rozměrů vtokové soustavy uvedených na obr. 57 potvrzuje významný dopad velikosti vnitřního průměru kanálků vtokové soustavy pro odlévání ingotů na intenzitu proudění kovu v kokile.

S využitím numerické simulace lití ingotu v podmínkách softwaru MAGMA byla sledována a hodnocena rychlost proudění tekutého kovu v kokile při odlévání ingotu.

Pro lící výkon  $1,0 \text{ t.min}^{-1}$ , který je obvyklý pro odlévání konstrukčních ocelí a je tedy aplikován i při odlévání vysoce čistých ocelí, bylo optimalizací vnitřního průměru kanálků vtokové soustavy dosaženo snížení střední průtokové rychlosti v ústí koncového kanálku. Pozitivní přínos nižší střední průtokové rychlosti je patrný z obr. 57 při porovnání změny intenzity proudění na hladině kovu v kokile nové varianty s původním řešením.

Jak je zřejmé z dosažených výsledků numerické simulace, konstrukční úprava lící soustavy tak může významným způsobem ovlivnit podmínky pro odlévání a tuhnutí ocelových ingotů. Jakým způsobem se rozhodne výrobce ingotů ovlivňovat vnitřní kvalitu polotovárů při odlévání a následném zpracování však také vychází z technických možností a technologické úrovně konkrétní ocelárny.

#### 4.4 Ověření a výsledky aplikace technologie VAR

Při výrobě vysoce čistých ocelí je další zvyšování vnitřní jakosti ocelových ingotů pro výrobu volně kovaných výkovků možné a to s využitím technologie VAR (Vacuum Arc Remelting). Přínosy využití technologie VAR na zvýšení kvality byly ověřovány při experimentální výrobě ingotů pro výrobu oběžných rotačních součástí energetických zařízení z oceli 26NiCrMoV145. Zařazením technologie VAR do technologického cyklu byly sledovány možné přínosy v oblasti chemické heterogenity ingotu a podílu nekovových vměstků v tvářené oceli ve vazbě na tradiční technologii s využitím zařízení EOP – LF – VD.

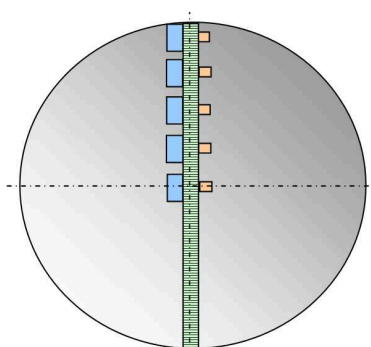
V rámci experimentu byla v podmínkách ocelárny ŽĎAS, a.s. vyrobena technologií EOP – LF – VD tavba č. 274012 vysoce čisté oceli jakosti 26NiCrMoV145. Následně byly odlity 3 kusy ingotů formátu K550 (D = 550mm, m = 6100kg) požadované pro technologii VAR zařízení společnosti Wyman – Gordon, s.r.o. Kladno. Konečné chemické složení oceli 26NiCrMoV145 experimentální tavby 274012 uvádí tab. 33.

**Tab. 33: Konečné chemické složení oceli pro odlévání experimentálních ingotů K550**

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Al	Cu	As <sup>*</sup>	Sn <sup>*</sup>	Sb <sup>*</sup>	B faktor	H	N	O
(hm.%)											(ppm)				(ppm)		
0.29	0.04	0.01	0.003	0.006	1.81	3.70	0.40	0.11	0.008	0.02	50	50	20		6.5	2.3	77

\* pouze informativní - OES (koncentrace prvků pod limity detekce)

Dva ingoty K550 byly dodatečně zpracovány na zařízení VAR. Jeden ingot vyrobený technologií EOP – LF – VD (dále značeno VD) byl analyzován v litém stavu pro následné porovnání s ingotem vyrobeným technologií EOP – LF – VD – VAR (dále značeno VAR). Na ingotu K550 – VD byly provedeny odběry vzorků po průřezu ingotu v části těla pod hlavou, ve střední a patní části těla ingotu. Na ingotu po zpracování VAR bylo provedeno obdobné vzorkování s rozšířením o odběrová místa v ¼ a ¾ výšky těla ingotu. Poloha odebraných vzorků po průřezu ingotů je patrná z obr. 58.



**Obr. 58: Schéma odběru vzorků z ingotu**

**Kompletní chemické složení** ■

OES + LECO C + S

36 měřících míst

**Chemické složení** ■

H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, As, Sn, Sb

5 měřících míst

**Hodnocení mikročistoty** ■

ČSN 420471 + DIN 50602K4, K3, K2, K1

5 měřících míst

Provedením analýzy chemického složení po průřezu ingotu K550 - VD ve sledovaných místech byly zjištěny koncentrace prvků, jejichž průměrné hodnoty, maxima a minima hodnot a průměrnou směrodatnou odchylku uvádí tab. 34. Výsledky analýz chemického složení ingotu K550 – VAR pak dokládá tab. 35.

**Tab. 34: Analýzy chemického složení K550 – VD – statistické vyhodnocení**

vz.		C *	Mn	Si	P	S *	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	Ca	B faktor	As ****	Sn ****	Sb ****	O **	N **	H ***
		(hm. %)													ppm					
hlava	AVG	0.303	0.031	0.01	0.0032	0.0047	1.802	3.708	0.01	0.391	0.110	0.0096	0.0020	4.02	15	16	4	16	94	0.6
	max	0.423	0.04	0.15	0.010	0.0118	1.93	3.75	0.02	0.42	0.12	0.016	0.0025	4.4	19	22	5	17	119	0.8
	min	0.281	0.03	0.01	0.002	0.0038	1.78	3.63	0.01	0.38	0.11	0.008	0.0010	3.9	14	14	3	14	84	0.4
	s	0.027	0.002	0.023	0.0012	0.0017	0.029	0.021	0.002	0.008	0.002	0.0016	0.0003	0.20	1.9	3.2	0.9	1	13	0.13
střed	AVG	0.295	0.030	0.01	0.0030	0.0042	1.800	3.736	0.01	0.386	0.110	0.0081	0.0020	4.16	14	19	5	18	97	0.7
	max	0.299	0.03	0.01	0.003	0.0048	1.85	3.80	0.02	0.41	0.11	0.010	0.0025	4.3	14	20	5	23	114	1.2
	min	0.288	0.03	0.01	0.002	0.0037	1.77	3.69	0.01	0.37	0.11	0.007	0.0015	4.1	14	17	4	15	88	0.4
	s	0.003	0	0	0.0002	0.0002	0.015	0.025	0.005	0.008	0	0.0010	0.0002	0.06	0	1.0	0.5	3	9	0.26
pata	AVG	0.286	0.030	0.01	0.0030	0.0040	1.800	3.742	0.02	0.384	0.109	0.0070	0.0019	3.74	15	13	2	17	93	0.6
	max	0.298	0.03	0.01	0.003	0.0045	1.83	3.83	0.02	0.40	0.11	0.008	0.0020	3.8	15	14	3	19	116	0.7
	min	0.270	0.03	0.01	0.003	0.0035	1.76	3.63	0.02	0.36	0.10	0.007	0.0010	3.7	14	11	2	15	81	0.5
	s	0.007	0	0.000	0	0.0002	0.019	0.040	0	0.011	0.003	0.0002	0.0003	0.06	0.5	1.0	0.4	2	12	0.07
Σ	AVG	0.294	0.030	0.01	0.0031	0.0043	1.800	3.729	0.01	0.387	0.110	0.0082	0.0020	3.97	15	16	4	17	94	0.6
	max	0.423	0.04	0.15	0.010	0.0118	1.93	3.83	0.02	0.42	0.12	0.016	0.0025	4.4	19	22	5	23	119	1.2
	min	0.270	0.03	0.01	0.002	0.0035	1.76	3.63	0.01	0.36	0.10	0.007	0.0010	3.7	14	11	2	14	81	0.4
	s	0.013	0.001	0.008	0.0005	0.0007	0.021	0.028	0.002	0.009	0.002	0.0009	0.0002	0.11	0.8	1.7	0.6	2	12	0.16

\* CS 225 - C, S

\*\* TC 136

- O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

\*\*\* RH 402 - H<sub>2</sub>

\*\*\*\* AAS GBC Avanta Ultra Z - As, Sn, Sb

**Tab. 35: Analýzy chemického složení K550 – VAR – statistické vyhodnocení**

vz.		C *	Mn	Si	P	S *	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	Ca	X faktor	As ****	Sn ****	Sb ****	O **	N **	H ***
		(hm. %)													ppm					
hlava	AVG	0.272	0.021	0.01	0.0030	0.0039	1.805	3.693	0.01	0.396	0.109	0.0070	0.0005	3.7	9	12	1	13	47	0.7
	max	0.291	0.03	0.01	0.004	0.0045	1.82	3.72	0.01	0.40	0.11	0.008	0.0005	4.0	10	18	2	15	50	0.8
	min	0.258	0.02	0.01	0.003	0.0033	1.79	3.65	0.01	0.38	0.10	0.007	0.0005	3.6	8	10	1	10	46	0.4
	s	0.009	0.002	0	0.0002	0.0004	0.008	0.017	0	0.005	0.002	0.0002	0	0.14	0.7	2.9	0.4	2	1	0.15
3/4 těla	AVG	0.292	0.023	0.01	0.0030	0.0038	1.809	3.708	0.01	0.399	0.110	0.0071	0.0005	4.2	12	20	4	14	57	0.7
	max	0.301	0.03	0.01	0.003	0.0041	1.82	3.74	0.01	0.41	0.11	0.008	0.0005	4.7	16	27	6	17	64	0.8
	min	0.269	0.02	0.01	0.003	0.0035	1.79	3.65	0.01	0.38	0.10	0.007	0.0005	3.8	10	12	2	11	47	0.6
	s	0.007	0.004	0	0	0.0002	0.009	0.019	0	0.007	0.002	0.0003	0	0.35	2.4	6.5	1.5	2	6	0.06
střed	AVG	0.299	0.024	0.01	0.0031	0.0039	1.814	3.728	0.01	0.405	0.110	0.0071	0.0005	4.3	15	17	5	10	57	0.8
	max	0.307	0.03	0.01	0.004	0.0044	1.83	3.76	0.01	0.41	0.11	0.008	0.0005	5.1	16	18	6	12	61	1.2
	min	0.279	0.02	0.01	0.003	0.0033	1.80	3.67	0.01	0.39	0.11	0.007	0.0005	4.0	15	15	4	9	53	0.6
	s	0.008	0.005	0	0.0003	0.0003	0.010	0.017	0	0.006	0	0.0002	0.0000	0.41	0.5	1.0	0.6	1	3	0.22
1/4 těla	AVG	0.295	0.021	0.01	0.0030	0.0039	1.813	3.710	0.01	0.401	0.109	0.0071	0.0005	4.0	15	15	4	12	57	0.8
	max	0.311	0.03	0.01	0.003	0.0044	1.84	3.75	0.01	0.41	0.11	0.008	0.0005	4.1	16	18	5	13	58	0.9
	min	0.253	0.02	0.01	0.003	0.0028	1.79	3.65	0.01	0.38	0.10	0.007	0.0005	3.8	15	11	4	10	55	0.6
	s	0.013	0.002	0	0	0.0004	0.012	0.027	0	0.008	0.002	0.0002	0	0.11	0.4	2.5	0.4	1	1	0.14
pata	AVG	0.293	0.020	0.01	0.0030	0.0041	1.816	3.740	0.01	0.398	0.109	0.0079	0.0005	3.7	15	10	4	19	64	0.8
	max	0.327	0.02	0.01	0.003	0.0055	1.88	3.82	0.01	0.42	0.11	0.009	0.0005	3.9	16	13	5	23	104	0.9
	min	0.235	0.02	0.01	0.003	0.0029	1.74	3.63	0.01	0.36	0.10	0.007	0.0005	3.7	14	9	4	15	49	0.7
	s	0.019	0	0	0	0.0004	0.025	0.039	0	0.012	0.003	0.0005	0	0.10	0.8	1.7	0.4	4	20	0.06
Σ	AVG	0.290	0.021	0.01	0.0030	0.0039	1.811	3.716	0.01	0.400	0.11	0.0072	0.0005	4.0	13	15	4	14	57	0.8
	max	0.327	0.03	0.01	0.004	0.0055	1.88	3.82	0.01	0.42	0.11	0.009	0.0005	5.1	16	27	6	23	104	1.2
	min	0.235	0.02	0.01	0.003	0.0028	1.74	3.63	0.01	0.36	0.10	0.007	0.0005	3.6	8	9	1	9	46	0.4
	s	0.011	0.003	0	0.0001	0.0003	0.013	0.024	0	0.008	0.002	0.0003	0	0.22	1.0	2.9	0.7	2	6	0.13

\* CS 225 - C, S

\*\* TC 136

- O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

\*\*\* RH 402 - H<sub>2</sub>

\*\*\*\* AAS GBC Avanta Ultra Z - As, Sn, Sb

Tab. 34, 35 shrnují výsledky měření chemické heterogenity ingotů K550 – VD a VAR. Porovnání výsledků z hlediska průměrných hodnot a směrodatných odchylek jednotlivých prvků po průřezu ingotů uvádí tab. 36.

Tab. 36: Změna chemického složení K550 – VD a K550 – VAR – statistické vyhodnocení

vzorek		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	Ca	B faktor
		(hm.%)												
VD	Průměr	0.294	0.030	0.012	0.0031	0.0043	1.800	3.729	0.015	0.387	0.1097	0.0082	0.0020	3.97
	s	0.018	0.001	0.014	0.0007	0.0010	0.022	0.033	0.005	0.0094	0.0021	0.0015	0.0003	0.21
VAR	Průměr	0.290	0.021	0.010	0.0030	0.0039	1.811	3.716	0.010	0.400	0.1095	0.0072	0.0005	3.96
	s	0.015	0.004	0.000	0.0002	0.0004	0.015	0.030	0.000	0.0087	0.0022	0.0005	0.000	0.35
rozdíl	průměr	-0.004	-0.009	-0.002	0.0000	-0.0004	0.011	-0.013	-0.005	0.012	-0.0002	-0.001	-0.001	-0.009
	průměr	-2%	-29%	-14%	-1%	-9%	1%	0%	-32%	3%	0%	-12%	-74%	0%
	s	-0.003	0.002	-0.014	-0.0005	-0.0007	-0.007	-0.003	-0.005	-0.0007	0.00005	-0.001	0.000	0.138
	s	-15%	161%	-100%	-77%	-66%	-33%	-9%	-100%	-7%	2%	-69%	-100%	64%

vzorek		As	Sn	Sb	O	N	H
		ppm					
VD	Průměr	14.7	15.9	3.6	17.1	94.3	0.63
	s	1.2	3.2	1.2	2.2	11.8	0.19
VAR	Průměr	13.5	14.8	3.7	13.6	56.6	0.76
	s	2.7	4.8	1.5	3.8	11.0	0.15
rozdíl	průměr	-1.2	-1.1	0.1	-3.4	-37.7	0.1
	průměr	-8%	-7%	2%	-20%	-40%	21%
	s	1.497	1.574	0.316	1.619	-0.766	-0.04
	s	120%	49%	26%	74%	-6%	-20%

Z tab. 36 z hlediska chemického složení ingotů v porovnání technologií VD a VAR vyplývá vliv zařazení technologie VAR na změnu průměrné koncentrace nežádoucích prvků:

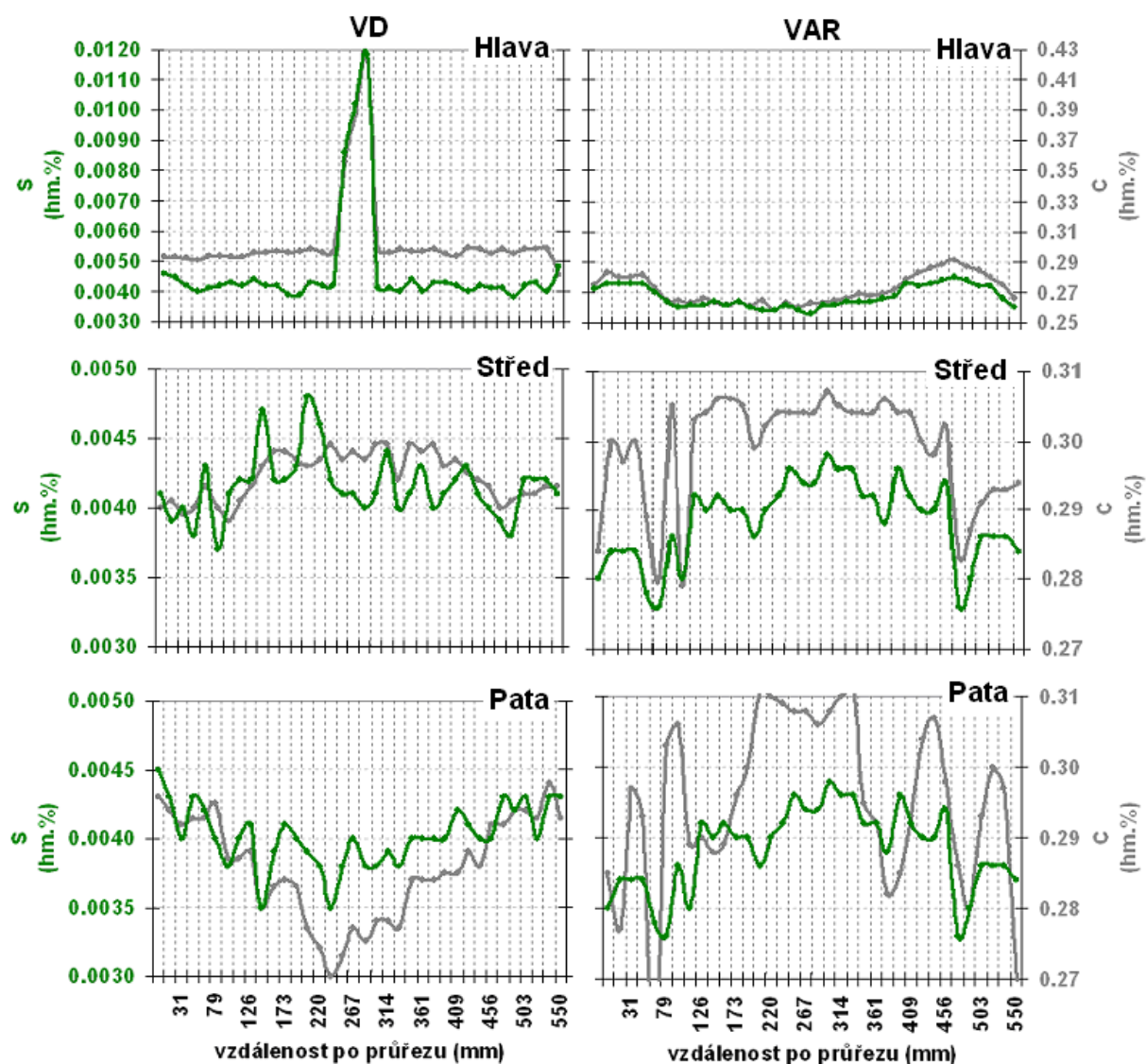
Mn	- průměrné snížení z	0.030%hm.	na 0.021%hm.	tedy o cca 29%,
Si	- průměrné snížení z	0.012%hm.	na 0.010%hm.	tedy o cca 14%,
S	- průměrné snížení z	0.0043%hm.	na 0.0039%hm.	tedy o cca 9%,
Cu	- průměrné snížení z	0.015%hm.	na 0.0100%hm.	tedy o cca 32%,
Al	- průměrné snížení z	0.0082%hm.	na 0.0072%hm.	tedy o cca 12%,
O	- průměrné snížení z	17.1ppm	na 13.6ppm	tedy o cca 20%,
N	- průměrné snížení z	94.3ppm	na 56.6ppm	tedy o cca 40%.

Dále můžeme konstatovat přínos zařazení technologie VAR na snížení heterogenity ingotu vyjádřené rozdílem průměrných směrodatných odchylek koncentrací prvků:

C	- průměrné snížení	$\underline{s} = 0,018$	na $\underline{s} = 0,015$	tedy o cca 15%,
Cr	- průměrné snížení	$\underline{s} = 0,022$	na $\underline{s} = 0,015$	tedy o cca 33%,
Ni	- průměrné snížení	$\underline{s} = 0,033$	na $\underline{s} = 0,030$	tedy o cca 9%,
Mo	- průměrné snížení	$\underline{s} = 0,0094$	na $\underline{s} = 0,0087$	tedy o cca 7%,
V	- průměrný nárůst	$\underline{s} = 0,0021$	na $\underline{s} = 0,0022$	tedy o cca 2%.



Z výsledků měření chemického složení ingotů vyplývá pozitivní přínos zařazení technologie VAR do technologického procesu výroby výkovků z vysoce čistých ocelí. Bylo dosaženo snížení koncentrací nežádoucích prvků a zejména snížení chemické heterogenity ingotu z hlediska rozložení legujících prvků. Porovnání chemické heterogenity ingotů dokládá rozložení koncentrací vybraných prvků po průřezu ingotu ve sledovaných oblastech. Koncentrace uhlíku a síry pak uvádí obr. 59.

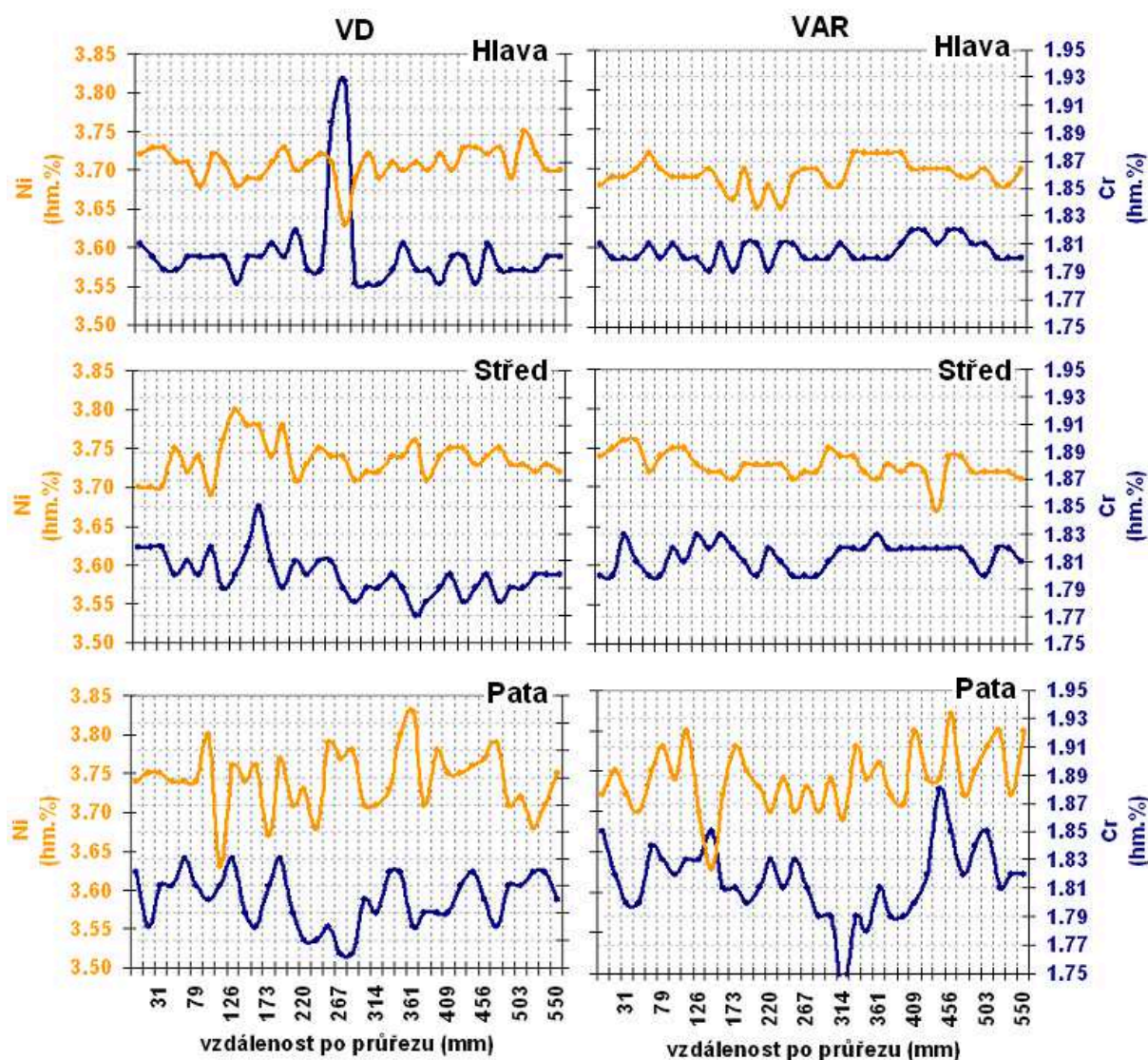


**Obr. 59:** Změna koncentrace C, S po průřezu ingotů K550 – VD a K550 – VAR

Uhlík a síra podle diagramů na obr. 59 vykazují v patní části odmišení směrem od povrchu do osy ingotu. V 1/2 výšky těla ingotu je zřejmý mírný sklon s segregací od povrchu směrem k ose a v části pod hlavou ingotu je patná výrazná segregace uhlíku i síry v ose ingotu, kdy obsah uhlíku vzrostl o cca 48% tedy z obsahu 0,29%hm na 0,43%hm. a obsah síry

dokonce o 200% tedy z obsahu 0,004%hm na 0,012%hm. Tento extrémní nárůst koncentrací v ose pod hlavou ingotu bude zřejmě důsledkem zasažení těla ingotu primární nebo sekundární staženinou, protože rozložení hodnot koncentrací měřených prvků po průřezu ingotu ve sledovaných místech nevykazuje podobný trend. Ingot K550 – VAR vykazuje obdobný rozsah chemické heterogenity uhlíku a síry, přičemž proti původnímu stavu byly potlačeny odchylky v části pod hlavou ingotu.

Porovnání chemické heterogenity po průřezu ingotů ve sledovaných oblastech z hlediska koncentrací niklu a chromu uvádí obr. 60.



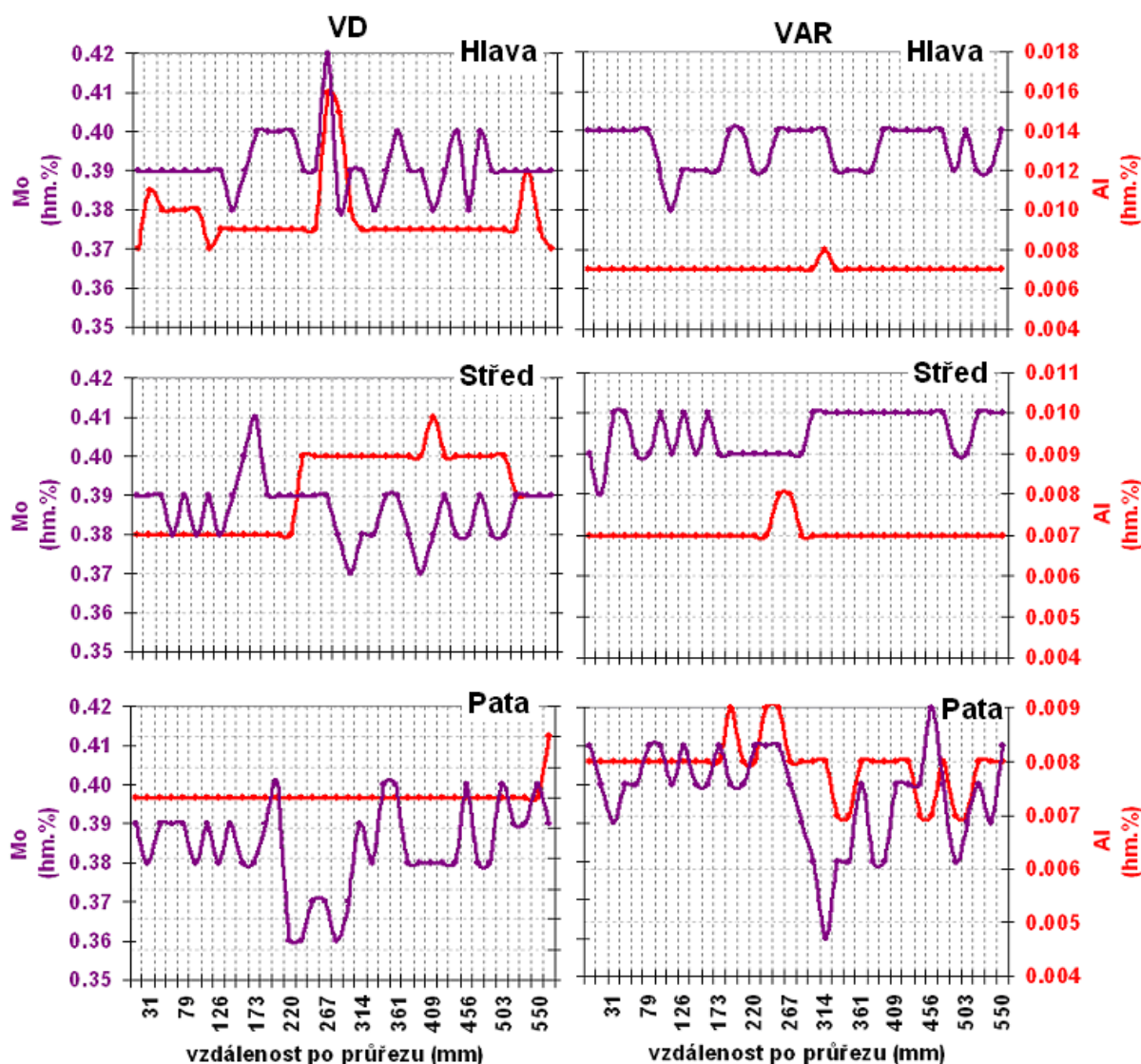
**Obr. 60:** Změna koncentrace Ni, Cr po průřezu ingotů K550 – VD a K550 – VAR

Nikl a chrom podle diagramů na obr. 60 vykazují určitý stupeň heterogenity, bez zřejmého trendu výraznějšího odmišení nebo segregace. Koncentrace chromu vzrostla



z obsahu 1,81%hm na 1,93%hm., tedy došlo k nárůstu o cca 7% koncentrace a u obsahu niklu se jedná o pokles 2% koncentrace, tedy z obsahu 3,70%hm na 3,63%hm. Ingot K550 – VAR opět vykazuje obdobný rozsah chemické heterogenity niklu a chrómu s potlačením výrazných rozdílů koncentrací v části pod hlavou ingotu.

Z obr. 61 uvádí porovnání chemické heterogenity po průřezu ingotů ve sledovaných oblastech z hlediska koncentrací molybdenu a hliníku.



**Obr. 61:** Změna koncentrace Mo, Al po průřezu ingotů K550 – VD a K550 – VAR

Molybden a hliník podle diagramů na obr. 61 vykazují pouze mírný stupeň heterogenity, bez zřejmého trendu výraznějšího odmíšení nebo segregace, pouze pod hlavou ingotu je patná mírná segregace obou prvků a v patní části pak mírné odmíšení molybdenu v ose ingotu.

Ingoty K550 – VD a VAR byly dále hodnoceny z hlediska změny metalografické čistoty oceli po průřezu od povrchu k ose ingotů. Tab. 37 uvádí výsledky z měření metalografické čistoty dle ČSN 42 0471 na vzorcích oceli ingotů K550 – VD a VAR [75].

**Tab. 37: Metalografická čistota dle ČSN 42 0471 po průřezu ingotů K550 – VD a VAR**

výroba	ČSN 420471	povrch	1/2 R	osa	Průměr
VD	Oxidy bodové	0.8	0.8	0.8	<b>0.8</b>
	Křemičitany netvařitelné	1.4	1.6	2.0	<b>1.7</b>
VAR	Oxidy bodové	0.5	0.5	0.9	<b>0.6</b>
	Křemičitany netvařitelné	0.5	0.4	1.0	<b>0.6</b>

Na základě údajů v tab. 37 je zřejmé, že v oceli se vyskytovaly vměsky typu oxidy bodové a křemičitany netvařitelné. Z porovnání úrovně znečištění ve sledovaných místech v těle ingotů, lze pro porovnávané technologie konstatovat srovnatelný trend rozložení hodnot úrovně metalografické čistoty po průřezu ingotu. Nejvyšší znečištění bylo zjištěno v osově části ingotů.

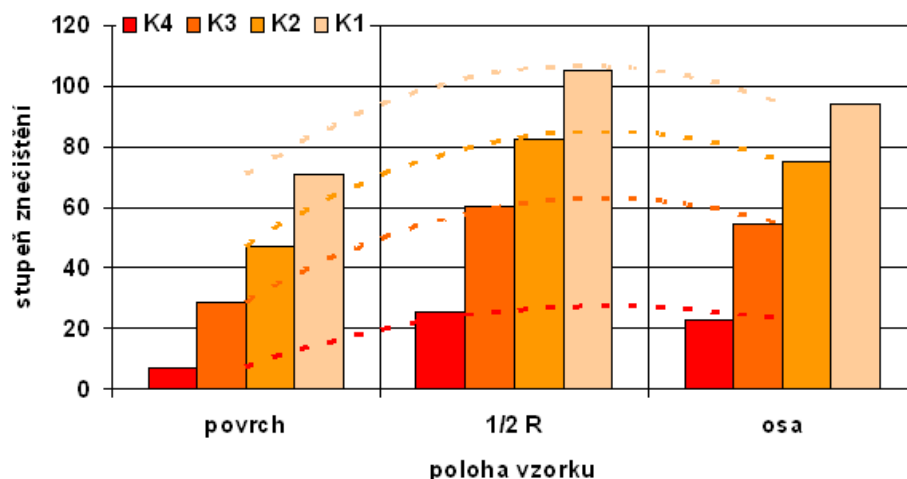
Tab. 38 uvádí výsledky z měření metalografické čistoty dle DIN 50602 met. K1 až K4 na vzorcích oceli ingotů K550 – VD a VAR [76].

**Tab. 38: Metalografická čistota dle DIN 50602 po průřezu ingotů K550 – VD a VAR**

výroba	DIN 50602	povrch	1/2 R	osa	Průměr
VD	K4	7.1	25.7	22.5	<b>18.4</b>
	K3	28.7	60.4	54.1	<b>47.7</b>
	K2	47.3	82.2	75.4	<b>68.3</b>
	K1	70.6	104.9	94.0	<b>89.8</b>
VAR	K4	0.6	0.0	1.7	<b>0.8</b>
	K3	4.5	5.3	15.1	<b>8.3</b>
	K2	10.8	10.1	33.2	<b>18.0</b>
	K1	20.2	18.0	56.5	<b>31.5</b>

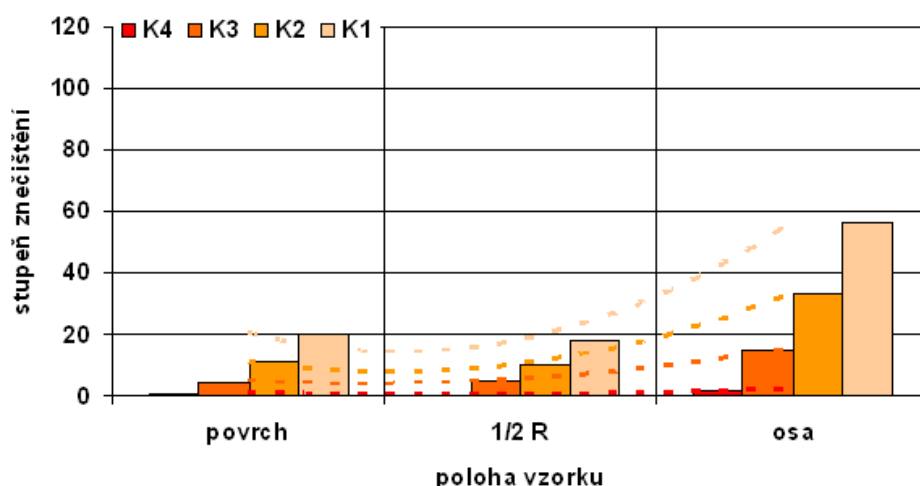
Pro porovnání výsledků měření metalografické čistoty dle DIN 50602 met. K1 až K4 na vzorcích oceli ingotů K550 – VD a VAR uvedených v tab. 38 vyplývají obdobné závěry jako v případě hodnocení čistoty dle ČSN 42 0471.

Trend změny metalografické čistoty při hodnocení dle DIN 50602 po průřezu ingotu K550 – VD dle údajů v tab. 38 uvádí obr. 62.



**Obr. 62: Metallografická čistota dle DIN 50602 po průřezu ingotu K550 – VD**

Změna metallografické čistoty dle DIN 50602 metod K1 až K4 po průřezu ingotu K550 – VAR dle údajů v tab. 37 uvádí obr. 63.



**Obr. 63: Metallografická čistota dle DIN 50602 po průřezu ingotu K550 – VAR**

Na základě údajů v tab. 38 a grafického znázornění hodnot na obr. 62 a obr. 63 lze konstatovat srovnatelný trend rozložení hodnot úrovně metallografické čistoty pro obě technologie. Směrem od povrchu k ose ingotu dochází k zhoršení čistoty. Při porovnání obr. 62 a obr. 63 je zřejmý pozitivní přínos zařazení technologie VAR do procesu výroby ingotů na úroveň znečištění oceli nekovovými vměstkami.

Analýzami vyrobených ingotů bylo zjištěno, že zařazením technologie VAR do tradičního postupu výroby oceli technologií EOP – LF – VD bylo dosaženo vyšší chemické homogenity ingotu z hlediska sledovaných prvků (C, S, Cr, Ni, Mo, Al). Současně bylo dosaženo snížení koncentrace některých nežádoucích prvků. Technologie VAR přispěla

z hlediska hodnocení čistoty oceli dle ČSN 420471 k poklesu znečištění oceli oxidy bodovými a výrazně byl potlačen výskyt netvařitelných křemičitanů. Obdobný závěr vyplývá při porovnání čistoty oceli ingotů hodnocené dle DIN 50602 metodami K1 až K4.

#### 4.5 Vliv chemického složení na dosažené užité vlastnosti oceli

Vyhodnocení dosažených užitečných vlastností výkovku z vysoce čisté oceli bylo provedeno s cílem optimalizace chemického složení oceli z pohledu limitních koncentrací nežádoucích prvků.

Analýza vlivu nežádoucích prvků byla provedena ve vztahu k dosahované úrovni přechodové teploty FATT  $T_{50}$  na hotovém výkovku z vysoce čisté oceli B50A420 dle specifikace BOSH s předpisem chemického složení uvedeným v tab. 39.

**Tab. 39: Předpis chemického složení oceli B50A420**

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	As	Sn	Sb
	(hm.%)											(ppm)		
min.	0.25	0.20	max.	max.	max.	1.30	2.50	max.	0.20	0.07	max.	max.	max.	max.
max.	0.33	0.80	0.35	0.012	0.010	2.00	3.80	0.35	0.70	0.12	0.025	200	150	30

Požadavky na chemické složení oceli nevyžadují významně nízké koncentrace prvků s negativním vlivem na houževnatost oceli (Si, Mn, As, Sn, Sb). Současně jsou však vyžadovány mechanické vlastnosti výkovků z oceli B50A420 dle tab. 40.

**Tab. 40: Předpis mechanických vlastností oceli B50A420**

	Mechanické vlastnosti (20°C)						
	R <sub>p0,2</sub>	R <sub>m</sub>	A <sub>5</sub>	Z	KV	S <sub>H</sub>	FATT $T_{50}$
	(N.mm <sup>-2</sup> )	(N.mm <sup>-2</sup> )	(%)	(%)	(J)	(%)	(°C)
min.	600	700	15	40	55	100	-74
max.	min.	850	min.	min.	min.	min.	min.

Z pohledu mechanických vlastností oceli B50A420 dle tab. 40 lze předpokládat, že dosažení houževnatosti dané úrovně přechodové teploty FATT  $T_{50}$  vyžaduje vysokou čistotu oceli. Posouzení dosažené úrovně mechanických vlastností a přechodové teploty FATT  $T_{50}$  na výkovech bylo provedeno s využitím dostupných údajů, které zahrnovaly soubor 11 taveb vyrobených technologií EOP – LF – VD.

Tab. 41 dokládá chemické složení taveb zahrnutých do hodnocení, přičemž řazení taveb je provedeno vzestupně podle dosažené hodnoty FATT  $T_{50}$ .

**Tab. 41: Chemické složení taveb zahrnutých do hodnocení**

Tavba	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	Ca	As	Sn	Sb	H	N	O	B <sub>faktor</sub>	J <sub>faktor</sub>	K <sub>faktor</sub>
	(hm.%)											(ppm)									
T1	0.28	0.39	0.20	0.012	0.003	1.58	2.85	0.09	0.52	0.10	0.014	20	60	90	30	10000	67	19	17.7	17.7	10.4
T2	0.29	0.39	0.20	0.011	0.002	1.61	2.70	0.13	0.51	0.11	0.009	15	80	100	30	13000	51	18	17.3	18.9	10.2
T3	0.28	0.36	0.18	0.010	0.002	1.53	2.80	0.13	0.51	0.11	0.010	25	100	100	30	14000	100	18	16.5	17.8	8.9
T4	0.29	0.42	0.20	0.010	0.001	1.62	2.80	0.11	0.54	0.13	0.008	15	60	80	30	15000	47	25	15.3	16.7	9.5
T5	0.27	0.36	0.19	0.008	0.001	1.55	2.70	0.11	0.50	0.10	0.007	15	80	100	30	12000	65	28	14.3	16.0	7.9
T6	0.28	0.38	0.17	0.008	0.002	1.60	2.73	0.10	0.53	0.10	0.010	5	60	70	30	9000	52	30	12.9	13.2	7.1
T7	0.29	0.31	0.11	0.005	0.008	1.52	2.70	0.14	0.51	0.10	0.009	15	70	80	30	18000	80	35	10.4	9.7	4.4
T8	0.28	0.34	0.16	0.010	0.002	1.52	2.75	0.10	0.52	0.10	0.007	10	60	70	30	11000	58	42	14.9	13.0	7.5
T9	0.31	0.27	0.09	0.004	0.001	1.60	2.95	0.12	0.42	0.12	0.014	5	90	100	30	10000	47	12	10.4	9.4	3.7
T10	0.30	0.25	0.05	0.005	0.002	1.59	2.90	0.13	0.40	0.11	0.008	15	70	80	30	10000	53	62	10.4	6.9	3.1
T11	0.29	0.24	0.05	0.003	0.001	1.53	2.90	0.11	0.44	0.11	0.009	5	70	80	30	11000	52	18	8.4	6.1	2.4

$$B_{faktor} = (10.\%P + 5.\%Sb + 4.\%Sn + \%As) \cdot 10^2$$

$$J_{faktor} = (\%Mn + \%Si) \cdot (\%P + \%Sn + \%Sb + \%As) \cdot 10^3$$

$$K_{faktor} = (\%Mn + \%Si) \cdot (10.\%P + 5.\%Sb + 4.\%Sn + \%As) \cdot 10^2$$

Tab. 41 dokládá vývoj chemického složení oceli B50A420, který byl realizován s cílem zvýšení houževnatosti oceli. Z hlediska chemického složení vykazují jednotlivé tavby rozdílné koncentrace legujících a doprovodných prvků. Hodnoty koncentrací stopových prvků (As, Sn, Sb) jsou srovnatelné a dosahují obvyklých úrovní pro oceli určené na výrobu rotačních součástí energetických zařízení bez zvláštních požadavků na chemickou čistotu. Ve vztahu k podmínkám hodnocení vysoce čistých ocelí je úroveň nežádoucích prvků vyjádřena faktory chemické čistoty.

Soubor dat byl doplněn o výsledky mechanických vlastností zjištěných na hotovém výrobku. Dosažené hodnoty mechanických vlastností pro sledované tavby uvádí tab. 42.

**Tab. 42: Mechanické vlastnosti výrobků z taveb zahrnutých do hodnocení**

Tavba	Re	Rm	A5	Z	KV	FATT T <sub>50</sub>
	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(J.cm <sup>-2</sup> )	(°C)
T1	678	817	20	69	185	-40
T2	656	801	21	71	248	-67
T3	721	861	24	67	264	-71
T4	729	856	22	67	262	-74
T5	706	835	26	70	267	-80
T6	700	842	19	68	269	-90
T7	788	898	19	60	266	-93
T8	715	840	20	66	262	-100
T9	704	819	21	72	246	-110
T10	705	796	19	70	250	-117
T11	721	816	24	69	250	-125

Z tab. 42 výsledků mechanických vlastností v porovnání s tab. 40 je zřejmé dosažení požadovaných mechanických vlastností zjištěných zkouškou tahem při 20°C. Ve dvou případech (T4 a T7) byla překročena požadovaná horní mez pevnosti. Hodnoty přechodové

teploty FATT  $T_{50}$  min.  $-74^{\circ}\text{C}$  nebyly dosaženy ve třech případech (T1 až T3) a jedna hodnota (T4) leží na hranici požadavku.

Soubor dat chemického složení a mechanických vlastností byl analyzován s využitím softwaru STATISTICA Statsoft. Výsledky analýzy umožnily posoudit závislost mechanických vlastností na chemickém složení oceli.

Tab. 43 dokládá zjištěné hodnoty korelačních koeficientů proměnných zahrnutých v souboru dat sledovaných taveb.

**Tab. 43: Korelační koeficienty vyhodnocení souboru dat**

Označ. korelace jsou významné na hlad. $p < .00100$																				
Proměnná	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	Ca	As	Sn	H	N	O	Bf	Jf	Kf
<b>FATT <math>T_{50}</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	-0.51	<b>0.85</b>	<b>0.88</b>	<b>0.87</b>	0.11	0.23	-0.41	-0.26	0.71	-0.13	0.28	0.68	-0.04	0.37	0.19	0.35	-0.37	<b>0.90</b>	<b>0.91</b>	<b>0.92</b>
Re (MPa)	0.06	-0.28	-0.34	-0.46	0.62	-0.55	-0.11	0.38	0.04	-0.01	-0.27	-0.00	-0.05	-0.35	0.67	0.39	0.23	-0.50	-0.43	-0.45
Rm (MPa)	-0.29	0.25	0.21	0.02	0.63	-0.46	-0.48	0.23	0.54	-0.11	-0.18	0.22	-0.01	-0.21	0.75	0.58	-0.04	-0.01	0.10	0.07
A5 (%)	-0.37	0.05	0.17	0.03	-0.52	-0.24	-0.00	-0.04	0.01	0.18	-0.21	0.18	0.50	0.53	0.07	0.23	-0.48	0.13	0.25	0.15
Z (%)	0.27	-0.13	-0.06	-0.03	-0.81	0.54	0.47	-0.23	-0.48	0.29	0.29	-0.27	0.28	0.46	0.73	-0.53	-0.25	0.05	0.04	0.01
KCV (J.cm-2)	-0.06	-0.08	-0.11	-0.30	0.00	-0.21	-0.41	0.42	0.06	0.11	-0.69	-0.23	0.21	-0.20	0.35	0.06	0.24	-0.31	-0.18	-0.26

$$B_f = (10.\%P + 5.\%Sb + 4.\%Sn + \%As) \cdot 10^2$$

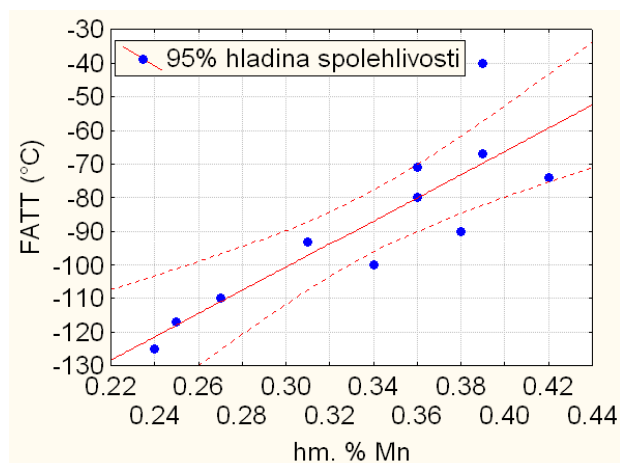
$$J_f = (\%Mn + \%Si) \cdot (\%P + \%Sn + \%Sb + \%As) \cdot 10^3$$

$$K_f = (\%Mn + \%Si) \cdot (10.\%P + 5.\%Sb + 4.\%Sn + \%As) \cdot 10^2$$

Korelační koeficienty v tab. 43 dokládají úroveň závislosti hodnot mechanických vlastností na hodnotách koncentrací prvků v oceli. Případy významných závislostí na proměnných, zahrnutých v souboru dat pro hladinu významnosti  $p < 0.001$ , jsou v tabulce zvýrazněny.

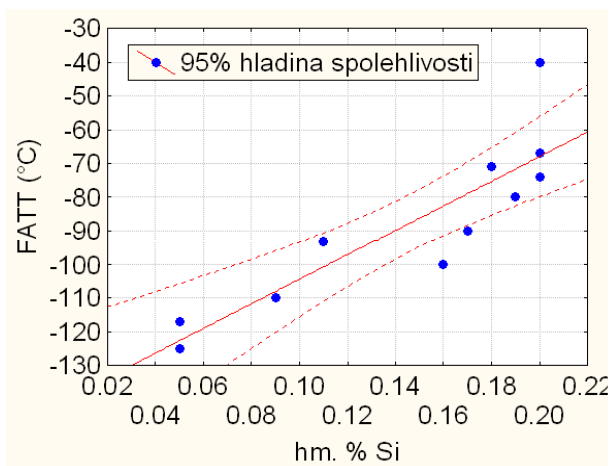
Z tab. 43 je patrná závislost FATT  $T_{50}$  na koncentraci Mn, Si, P. Současně je zřejmá závislost hodnoty FATT  $T_{50}$  na chemickém složení oceli vyjádřeném faktory chemické čistoty. Jak je patrné z tab. 41 výsledků mechanických vlastností a tab. 42, koncentrace Mn, Si, P se prakticky neprojeví na dosažené úrovni houževnatosti oceli při teplotě  $20^{\circ}\text{C}$ .

Pro případy zvýrazněné v tab. 43 byly sestrojeny grafy závislostí dvou proměnných. Obr. 64 dokládá závislost hodnoty FATT  $T_{50}$  na koncentraci Mn v oceli.

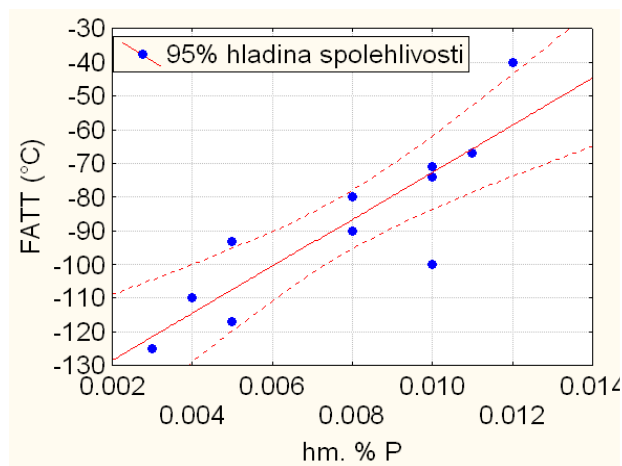


**Obr. 64: Závislost hodnoty  $FATT T_{50}$  na koncentraci Mn v oceli B50A420**

Obr. 65 a obr. 66 dokládají pro ocel B50A420 závislost hodnoty  $FATT T_{50}$  na koncentracích Si a P.



**Obr. 65: Závislost hodnoty  $FATT T_{50}$  na koncentraci Si v oceli B50A420**

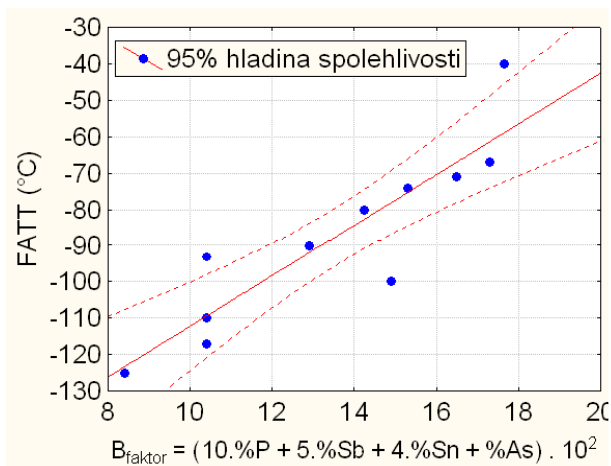


**Obr. 66: Závislost hodnoty  $FATT T_{50}$  na koncentraci P v oceli B50A420**

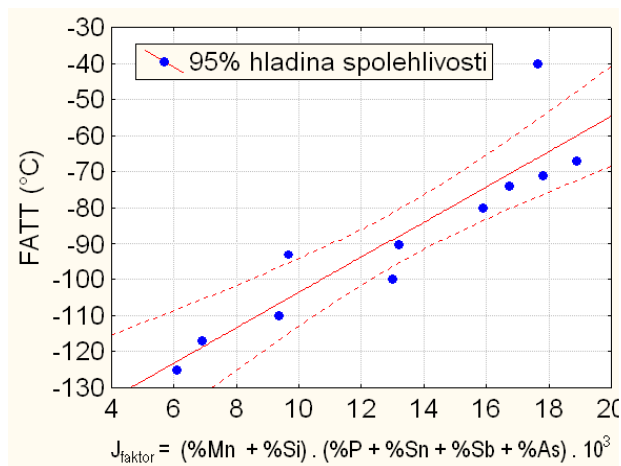
Z obr. 64 až 66 vyplývá negativní vliv rostoucí koncentrace na úroveň dosažené teploty  $FATT T_{50}$ . Je zřejmé, že společným působením manganu, křemíku a fosforu dochází k významnému ovlivnění houževnatosti oceli za snížených teplot.

Obr. 67 až 69 potvrzují závislost dosažené teploty  $FATT T_{50}$  na úrovni koncentrace nežádoucích prvků vyjádřené vzorci pro stanovení chemické čistoty oceli.

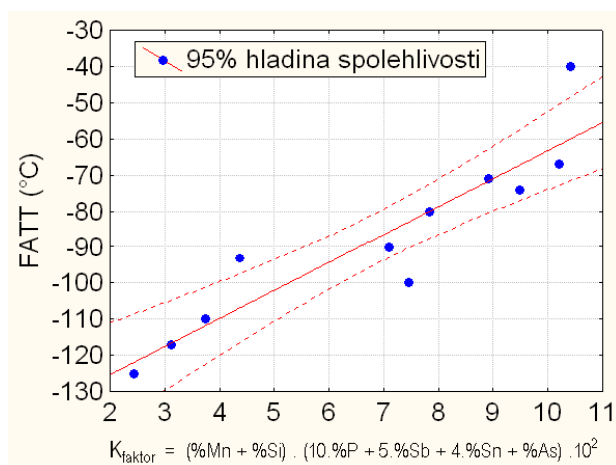




**Obr. 67: Závislost hodnoty FATT  $T_{50}$  na  $B$  faktoru oceli B50A420**



**Obr. 68: Závislost hodnoty FATT  $T_{50}$  na  $J$  faktoru oceli B50A420**



**Obr. 69: Závislost hodnoty FATT  $T_{50}$  na  $K$  faktoru oceli B50A420**

Jak vyplývá z obr. 67 až 69 hodnota FATT  $T_{50}$  oceli B50A420 je závislá na koncentraci nežádoucích prvků vyjádřené vzorci pro stanovení chemické čistoty. Je zřejmé, že s rostoucí koncentrací prvků, označovaných pro vysoce čisté oceli jako nečistoty, dochází k významnému poklesu houževnatosti za snížených teplot, vyjádřené úrovní přechodové teploty FATT  $T_{50}$ .

Výsledky analýzy chemického složení a mechanických vlastností výkovků z oceli jakosti B50A420 potvrzují, že optimalizační kroky v oblasti technologie výroby s cílem zajištění vysoké chemické čistoty oceli, patří k základním předpokladům pro úspěšné dosažení požadavků na vlastnosti výrobků pro energetiku.



## 5 ZÁVĚR

V rámci teoretické části dizertační práce byla provedena analýza problematiky výroby vysoce čistých ocelí. Rozbor literárních údajů byl věnován otázkám chemického znečištění oceli z hlediska možných zdrojů residuálních prvků (Cu, As, Sn, Sb) a problematice znečištění oceli nekovovými vměstkami. Podstatná část analýzy dostupných údajů k problematice vysoce čistých ocelí byla zaměřena na otázky spojené s rafinací oceli na zařízení sekundární metalurgie a moderním metodám snížení úrovně znečištění oceli exogenními vměstkami v průběhu odlévání ocelových ingotů z pohledu kvality licí keramiky a proudění kovu v kokile. Ve vztahu k požadavkům na chemické složení a úroveň znečištění nekovovými vměstkami výrobků z vysoce čistých ocelí vyplynuly směry optimalizace technologie výroby a zpracování tekuté fáze.

Experimentální práce na základě možných směrů vývoje vycházejících z teoretické části práce byly zaměřeny na vybrané oblasti technologie výroby vysoce čistých ocelí. Požadavky na parametry finálního výrobku z vysoce čisté oceli vyžadovaly úpravy tradiční technologie a zavedení nových technologických prvků.

Ověření možností dosažení nízké koncentrace nežádoucích prvků v oceli poukázalo na problematiku znečištění surovin pro tvorbu kovonosné vsázky při výrobě oceli na elektrické obloukové peci. Využití primárních zdrojů železa při přípravě kovové vsázky, poskytuje dobré předpoklady pro dosažení požadované chemické čistoty základní taveniny. V závislosti na podílu vybraných surovin ve vsázce je možná predikce chemického složení taveniny a strusky. Při respektování chemického složení taveniny na elektrické obloukové peci a řízení struskového režimu ve fázi oxidace, lze s vysokou provozní jistotou zabezpečit požadované chemické složení taveniny pro následné zpracování na zařízení sekundární metalurgie.

Dosažení požadovaného chemického složení a vysoké chemické čistoty taveniny, při zpracování na zařízení sekundární metalurgie, předpokládá pro legování a přípravu strusky využití takových surovin, jejichž přísadou nedojde k nárůstu koncentrací nežádoucích prvků.

Bylo zjištěno, že z hlediska zvýšení metalografické čistoty, resp. snížení podílu nekovových vměstků v oceli, významnou měrou přispívá konečná fáze dohotovení tavby po zpracování oceli ve vakuu. Doba a způsob dmýchání inertního plynu prokazatelně ovlivňuje koncentraci kyslíku a tedy i množství nekovových vměstků v oceli.

Odlévání ingotů z pohledu požadavků na úroveň kvality vysoce čistých ocelí představuje proces, při kterém za určitých podmínek dochází k významnému zhoršení čistoty nárůstem podílu exogenních nekovových vměstků. Ochrana licího proudu před sekundární oxidací kyslíkem obsaženým v atmosféře je tak významným technologickým prvkem při výrobě ocelí o vysoké čistotě. Optimalizace odlévání ingotů předpokládá řešení otázek spojených s odolností licí keramiky proti působení tekuté oceli. Provedené výpočty a numerické simulace potvrdily, že k významným faktorům s podstatným vlivem na intenzitu proudění kovu v kokile patří nejen licí rychlost, ale zejména vnitřní průměr kanálků vtokové soustavy. Kontrola objemového průtoku resp. rychlosti kovu v ústí koncového kanálku při vstupu do kokily s využitím numerické simulace umožňuje predikci rizika znečištění odlévané oceli zanášením licích prášků do těla ingotu.

Bylo potvrzeno, že pokud v rámci technologického procesu na zařízení primární a sekundární metalurgie, včetně odlévání ingotů, není dosaženo požadovaných parametrů chemické a metalografické čistoty oceli, další zvýšení jakosti ingotu umožňuje využití technologie VAR. Závěrečné hodnocení vlivu nežádoucích prvků v oceli na mechanické vlastnosti výkovků pro energetická zařízení potvrdilo nezbytnost dosažení požadované nízké úrovně nežádoucích prvků a vysoké chemické čistoty.

Většina experimentálních prací probíhala v provozních podmínkách malé ocelárny při zpracování 15 až 20 tun tekutého kovu. Materiálové zkoušky a laboratorní testy byly provedeny ve spolupráci s výzkumnými organizacemi a univerzitními pracovišti.

Z dizertační práce vyplývají způsoby optimalizace tradiční technologie a možnosti zavedení nových technologických prvků při výrobě vysoce čistých ocelí na elektrické obloukové peci a zařízení sekundární metalurgie. Jak bylo prokázáno, podstatnou měrou se na kvalitě ingotů z vysoce čistých ocelí podílí finální rafinace a komplex podmínek při odlévání tekutého kovu do kokil.

Směry dalšího vývoje při zvyšování kvality vysoce čistých ocelí je možné spatřovat v optimalizaci podmínek tuhnutí ocelových ingotů z hlediska chemické a strukturní heterogenity. Z hlediska technologie výroby výkovků volným kováním je předpokladem dosažení požadované struktury a mechanických vlastností polotovaru řízený proces ohřevu, tváření a vychlazování. Tepelné zpracování se významnou měrou podílí na finálních užitečných vlastnostech výrobků z vysoce čistých ocelí.

Dizertační práce na příkladech optimalizace technologie výroby středně legovaných ocelí řeší problematiku jednotlivých etap výroby, rafinace a odlévání vysoce čistých ocelí určených pro výrobu výkovků rotačních součástí pro zařízení tepelné energetiky.

Zkoumání nových směrů rozvoje technologických postupů prokázalo možnosti zvyšování chemické a metalografické čistoty v přímé vazbě na užité vlastnosti konečného výrobku. Uplatnění změn a opatření nad rámec běžné technologie výroby vedly k dosažení vyšších kvalitativních parametrů ověřovaného typu ocelových výkovků, přičemž dané postupy jsou využitelné i pro jiné jakosti ocelí určené k obdobným aplikacím. Využití numerického modelování v oblasti odlévání přispělo k získání nových poznatků v oblasti metalurgie tekuté fáze.

Dosažené výsledky přispěly k získání nových, původních poznatků v oblasti metalurgie tekuté fáze s využitím prvků numerického modelování. **Výsledky doplňují a rozšiřují stávající úroveň poznání vědního oboru metalurgie** především v oblasti optimalizace zpracování a odlévání oceli.

**Přínosy práce pro praxi** lze díky široké aplikovatelnosti dílčích poznatků spatřovat zejména v možnosti zvýšení kvality celého spektra vyráběných jakostí speciálních i tradičních ocelí o vysoké čistotě s přímou vazbou na dosažení vyšších užitných vlastností. Aplikace poznatků z vývoje technologie vysoce čistých ocelí pro energetiku přináší realizátorovi konkurenční výhodu na trhu ocelových výrobků v řadě dalších odvětví.

## 6 SUMMARY

The dissertation thesis describes new possibilities in the steelmaking and forgings production of meeting present requirements imposed on the mechanical properties of the dynamically stressed parts of the power equipment. The main field, which is dealt with herein, includes steel making technology using the basic primary as well as secondary metallurgy equipment, and the process of casting of steel ingots with respect to the resultant usable properties and with a view to the link-up between the production technology and the achieved quality level defined by chemical heterogeneity and steel purity.

The verification of the possibilities to achieve low concentrations of undesirable elements in the steel has pointed out problems concerning the impurification of raw materials for the preparation of a metallic charge in the production of steel in the electric arc furnace. The utilization of primary iron resources in the preparation of a metallic charge provides good prerequisites for achievement of the required chemical purity of the basic melt. Depending on the proportion of selected raw materials in a charge it is possible to predict the chemical composition of liquid metal and slag. It is possible, with high operating certainty, to ensure the required chemical composition of liquid metal for subsequent processing in the secondary metallurgy equipment, provided that the chemical composition of liquid metal in the EAF is respected and the slag regime in the phase of oxidation is controlled.

In light of the improvement of metallographical purity or the reduction of a proportion of non-metallic inclusions in the steel, the main contribution is the final phase of finishing a heat after vacuum steel treatment. The time and method of inert gas blowing influence, in an obvious and provable manner, the concentration of oxygen as well as the amount of non-metallic inclusions in the steel.

The casting of ingots is the process during which, under certain conditions, a considerable impairment of steel purity occurs due to an increased proportion of exogenous non-metallic inclusions. So the protection of the casting strand against secondary oxidation by oxygen contained in the atmosphere is a significant technological element in the production of steels of high purity. Numerical simulations have proved that the inside diameter of casting runners is the significant factor with influence on the intensity of the flow of liquid metal in a mould. Checking the flow rate of liquid metal in the mould enables to predict the risk of the impurification of cast steel due to casting powders.

## 7 LITERATURA

- [1] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. Kjóto. 1998. 24 s.
- [2] Mazancová, E., Bůžek, Z., Mazanec, K.: Influence of harmful tramp elements on the achieved chemical and mechanical metallurgy properties of steels. In: METAL 98. TANGER, s.r.o., Ostrava, 1998, 3. díl, s. 34 – 37. ISBN 80-8612214-X
- [3] Bilík, J., Janík, I.: Zabezpečení vsázky pro výrobu oceli v české republice. In: IRON AND STEELMAKING. Politechnika Śląska, Katowice, Polsko, 2000, s. 12 – 15. ISBN 83-913330-3-7
- [4] Bažan, J., Derda, W. Removing of Non-Ferrous Metals from Steel by Calcium. In 10. mezinárodní konf. metalurgie a materiálů *METAL 2001*. Sborník abstraktů přednášek (Proceedings) – Symposium A – Advanced Steelmaking – Pokroková výroba oceli, 2001 Ostrava, s. 33. ISBN 80-85988-56-9.
- [5] Bažan, J., Derda, W., Salva, O., Horáková, D.: Snižování obsahu neželezných kovů pomocí vápníku za zvýšeného tlaku. In: IRON AND STEELMAKING, Politechnika Śląska, Katowice, 2000, s. 56 – 59. ISBN 83-913330-3-7 II-tom
- [6] Válek, L., Bažan, J., Siwka, J.: Využití karbidu vápníku k odstraňování Cu, Sn, Sb, As, Bi a P z tavenin ocelí. In: METAL 97, TANGER, s.r.o., Ostrava, 1997, 4. díl, s. 6. ISBN 80-902142-9-0
- [7] Herman, J.C.: Influence of residual elements on steel processing and mechanical properties. <http://www.crm-eur.com/F-PUBLICATIONS/media/cleveland96.pdf>
- [8] Seah, M.P.: Grain Boundary Segregation. *Acta Metallurgica*, 1980, č. 28, s. 955 – 962.
- [9] Hernández S.G., Conejo A.N.: Creep properties of 1,25Cr-1Mo-0,25V steels for turbine casings. <http://www.scielo.br/pdf/rem/v58n2/a12v58n2.pdf>
- [10] Watanabe, J., Murakami, Y.: Prevention of temper embrittlement of chromium-molybdenum steel vessels by use of low-silicon forged shells. In: 46. Midyear Meeting of the American Petroleum Institute. Chicago, USA, 1981, s. 216-224 OSTI ID: 6504728, CONF-8105206-
- [11] Balcar, M., Havelková, L.: Vliv stopových prvků na houževnatost oceli. In: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli. Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2009, s. 10 – 15. ISBN 978-80-87294-01-7
- [12] Al Hussein, A. A., D'Souza, J.: Use of high percentage DRI in EAF. In: 7<sup>th</sup> European Electric Steelmaking Conference, Venice, Italy, Associazione Italiana di Metallurgia, 2002, s. 1.65 – 1.74. ISBN 88-85298-44-3
- [13] Dub, V. S., Dub, A. V., Makarycheva, E. V.: Role of impurity and process elements in the formation of structure and properties of structural steels. *Metal Science and Heat Treatment*, ročník 48, č. 7 – 8, 2006, s. 279-285. doi:10.1007/s11041-006-0085
- [14] Hornby Anderson, S.: Educated Use of DRI/HBI improves EAF energy efficiency and yield and downstream operating results. In: 7<sup>th</sup> European Electric Steelmaking Conference, Venice, Italy, Associazione Italiana di Metallurgia, 2002, s. 1.103 – 1.112, ISBN 88-85298-44-3

- 
- [15] Madias, J., Castella, L., Dziuba, M.: Evolution of electric steelmaking technology in South Africa. In 7th European Electric Steelmaking Conference, Venice, Italy, Associazione Italiana di Metallurgia, 2002, s. 1.11 – 1.20, ISBN 88-85298-44-3
- [16] Kepka, M.: Rafinace oceli. SNTL Praha 1989. 210 s. ISBN 80-03-00079-3
- [17] Paul, S.K., Ray, A.: Influence of Inclusion Characteristics on the Formability and Toughness Properties of a Hot-Rolled Deep-Drawing Quality Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, ročník 6, č. 1, 1997, s. 27 – 34.
- [18] Zhang, J.M.: Influence of inclusion size on fatigue behavior of high strength steels in the gigacycle fatigue regime. *International Journal of Fatigue*, č. 29, 2007, s. 765–771. doi:10.1016/j.ijfatigue.2006.06.004
- [19] Kima, Y., Chob, J., Baec, W.: Efficient forging process to improve the closing effect of the inner void on an ultra-large ingot *Journal of Materials Processing Technology*, č. 211, 2011, s. 1005–1013. doi:10.1016/j.jmatprotec.2011.01.001
- [20] ČSN 416540: 1979. Ocel 16540 Ni-Cr-Mo.
- [21] DIN SEW 555: 2001. Stähle für grössere Schmiedestücke für Bauteile von Turbinen und Generatorenanlagen.
- [22] GE Power Generation Engineering B50A420 REV.A.: 2001.
- [23] Viswanathan, R., Bakker, W.: Materials for Ultrasupercritical Coal Power Plants—Turbine Materials: Part II, *Journal of Materials Engineering and Performance*, ročník 10, č. 1, 2001, s. 96 – 101. doi: 10.1361/105994901770345402
- [24] Tanaka, Y., Sato, I.: Development of high purity large forgings for nuclear power plants. *Journal of Nuclear Materials* xxx (2011) xxx–xxx. V tisku. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.305
- [25] Dobrovský, L., Unzeitigová, H., Kozelský, P., Skála, P.: Použití vápníku v mimopecní metalurgii. *Hutnické aktuality*, roč. 30, č. 9. 1989. 35 s. Ev. číslo UVTEI – 73382
- [26] Zhul'ev, S. I., Zyuban, N. A., Shelukhina, Yu. M.: Influence of Inoculation on Nonaxial Liquation in Ingots for Large Forgings. *Steel in Translation*, ročník 38, č. 12, 2008, s. 1024 – 1027. ISSN 0967-0912. doi:10.3103/S0967091208120206
- [27] Gu, J.P., Beckermann, C.: Simulation of Convection and Macrosegregation in a Large Steel Ingot. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30A, 1999, s. 1357 – 1366. ISSN: 10735623. doi: 10.1007/s11661-999-0284-5
- [28] Yang, Y., Luo, W., Chen, M., Shao, G.: Simulation analysis of thermal stress during casting process of large-sized alloy steel ingot *Materials Science*, ročník 3, č. 3, 2009, s. 301 – 305. doi:10.1007/s11706-009-0049-5
- [29] Kermanpur, A., Eskandari, M., Purmohamad, H., Soltani, M.A., Shateri, R.: Influence of mould design on the solidification of heavy forging ingots of low alloy steels by numerical simulation. *Materials and Design* 31, 2010, s. 1096–1104. doi:10.1016/j.matdes.2009.09.045
- [30] Yang, Z.G.: The fatigue behaviors of zero-inclusion and commercial 42CrMo steels in the super-long fatigue life regime. *Acta Materialia* 52, 2004, s. 5235 – 5241. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.031
-

- 
- [31] Paton, B.E., Saenko, V. YA., Pomarin, YU. M, Medovar, L. B., Grigorenko, G. M., Fedorovskij, B. B., Petrenko, V. L., Chernets, A. V.: Arc slag remelting for high strength steel & various alloys. *Journal of Material Science*. č 39, 2004, s. 7269 – 7274.
- [32] Rod, O., Becker, Ch., Nylén, M.: Opportunities and dangers of using residual elements in steels: A literature survey. Report JK 88042. 2006. ISSN 0280-249X
- [33] Martínek, L., Bažan, J., Balcar, M. a kol.: Výroba komponent z vysoce čistých ocelí pro energetická zařízení. Dílčí zpráva o řešení projektu EUREKA ENSTEEL č. 1PO40E169 za rok 2004. ŽĐAS, a.s., 2004, 41 s.
- [34] Jankete, D., Savov, L., Weddige, H.J.: Scrap-Based Steel Production and Recycling of Steel. *Materiali in Tehnologije* 34, 2000. s. 387 – 399. ISSN 1580-2949.
- [35] Matsuoka, H., Osawa, K., Ono, M., Ohmura, M.: Influence of Cu and Sn on Hot Ductility of Steels with Various C Content. *ISI International*, ročník 37, č. 3, 1997, s. 255 – 262.
- [36] Šmrha, L.: Tuhnutí a krystalizace ocelových ingotů. SNTL. 1983. 305 s.
- [37] Prezentace společnosti Deutsche Edelstahlwerke v rámci jednání odborné skupiny VDEh Technical Committee Ingot Casting –Björneborg 24. – 26. 6.2008,
- [38] Melecký, J., Wojtas, S., Glos, M., Zajíček, J.: Posouzení kovonosné vsázky při výrobě oceli v tandemových pecích. In: *IRON AND STEELMAKING*, Politechnika Śląska, Katowice, Polsko, 2000, s. 233 – 235. ISBN 83-913330-3-7
- [39] Janík, I., Bilík, J., Kret, J.: Kovonosná vsázka pro výrobu oceli. In: *České ocelářství a jeho podpora vědecko-výzkumnou základnou*. Slušovice, 2002, s. 63 – 69. ISBN 80-238-8692-4
- [40] Richard, J. F.: The Making Shaping and Treating of Steel. The AISI Steel Foundation, Three Gateway Center 1998, 767 s. ISBN 0-930767-02-0
- [41] Myslivec, T.: Fyzikálně chemické základy ocelářství. 1.vyd. Praha SNTL, 1965. 256 s. ISBN 04-410-65
- [42] Lube, I. I., Pecheritsa, A. A., Neklyudov, I. V. at al.: Study of the effect of process parameters in steel production on content of corrosion activ nonmetallic inclusions in corrosion resistant pipes. *Metallurgist*, ročník 49, 2005, s. 7 – 8.
- [43] Ghosh, A.: Secondary Steelmaking – Principles and Applications. CRC Press London 2001, 322 s. ISBN 0-8493-0264-1
- [44] Zhang, L., Thomas, B.G.: State of the Art in the Control of Inclusions during Steel Ingot Casting, *Metallurgical and Materials Transactions*, ročník 37B, č. 10, 2006, s. 733 – 761.  
[http://ccc.illinois.edu/PDF%20Files/Publications/06\\_MTB\\_Zhang\\_IngotInclusions\\_reprint\\_post.pdf](http://ccc.illinois.edu/PDF%20Files/Publications/06_MTB_Zhang_IngotInclusions_reprint_post.pdf)
- [45] Staroň, J., Tomšů, F.: Žiaruvzdorné materiály – výroby, vlastnosti a použitie. SLOVMAG, a.s. Lubeník, SMZ, a.s. Jelšava, Keramika, a.s. Košice. 2000. 445 s.
- [46] Husar, I., Bažan, J., Socha, L., Martínek, L., Balcar, M.: Vliv žáromateriálu licí keramiky na čistotu oceli. In: *Teorie a praxe výroby a zpracování oceli*. Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2006, s. 187 – 194. ISBN 80-86840-08-05
-



- 
- [47] Balcar, M., Socha, L., Fila, P., Salva, O., Bažan, J., Martínek, L.: Ověření jakosti licí keramiky pro odlévání ingotů. In: IRON & STEELMAKING 2008, Ostrava, VŠB-TU Ostrava, 2008, s. 26 – 34. ISBN 978-80-248-1831-3
- [48] Fila, P., Balcar, M., Martínek, L., Vaverka, L., Bažan, J., Láník, B.: Uplatnění keramických filtrů při odlévání ocelových ingotů. In: Hutní keramika. Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2007, s. 123 – 127. ISBN 978-80-86840-37-6
- [49] Stránský, K., Bažan, J., Horáková, D.: Filtrace tavení železa v průmyslové praxi. Editor. Ostrava, VŠB-TU Ostrava, 2008, 113 s. ISBN 978-80-248-1844-3.
- [50] Sang, B., Kang, X., Li, D.: A novel technique for reducing macrosegregation in heavy steel ingots. *Journal of Materials Processing Technology* 210, 2010, s. 703 – 711. doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.12.010
- [51] Lesoult, G.: Macrosegregation in steel strands and ingots: Characterisation, formation and consequences. *Materials Science and Engineering A* 413-414, 2005, s. 19 – 29. doi:10.1016/j.msea.2005.08.203
- [52] Chvojka, J.: Vady ingotů. SNTL – Nakladatelství technické literatury 1968, 254 s. DT 669-412
- [53] Hallgren, L. Tilliander, A., Yokoya, S. a kol.: A First Attempt to Implement a Swirl Blade in Production of Ingots. In: ISIJ International, ročník 50, č. 12, 2010, s. 1763–1769. [http://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/50/12/1763/\\_pdf](http://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/50/12/1763/_pdf)
- [54] Hallgren, L.: Effect of Swirling Blade on Flow Pattern in Nozzle for Up-hill Teaming. Licentiate Thesis, Stockholm 2006, 43 s. ISBN 91-7178-521-3 & 978-91-7178-521-3 <http://www.dissertations.se/dissertation/3e0f1c0489/>
- [55] Kazakov, V.I., Golubev, A. Y., Sokolov, V.B., Boyarshinov, V. A.: Effect of Melting Procedure on the quality of steel 12KhN3MA. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, č. 1, 1979. [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com) UDC 669.14.018.298:669-154.9
- [56] Shved, F. I.: Vacuum Arc Remelting of Steel and Alloys: Technological Aspects. *Steel in Translation*, ročník 38, č. 12, 2008, s. 1033 – 1039. ISSN 0967-0912
- [57] Zagrebelnyy, D., Krane, M.: Segregation Development in Multiple Melt Vacuum Arc Remelting. *Metallurgical and Materials Transaction B*, ročník 40B, 2009, s. 281 – 288. doi: 10.1007/s11663-008-9163-5
- [58] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Stránský, K., Podrábský, T.: Contribution to the evaluation of super clean steel heats. *Acta Metalurgica Slovaca*, 2005, ročník 11, č. 2, s. 16 – 24. ISSN-1335-1532
- [59] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Bažan, J., Adolf, Z.: Evaluation of Super Clean According to the Chemical Composition. *METALURGIJA*, 2005, č. 44, s. 183 – 188. ISSN 0543-5846
- [60] Fila, P., Martínek, L., Balcar, M., Bažan, J., Adolf, Z.: Evaluation of super clean steels according to chemical composition. *METALURGIJA*, 2006, ročník 45, č. 3, s. 211. ISSN 0543-5846
- [61] Balcar, M., Turecký, V., Sochor, L., Fila, P., Martínek, Bažan, J., Němeček, S., Kešner, D.: An evaluation of the properties of rotor forgings made from
-

- 26NiCrMoV115 steel. *Materials and Technology*, 2008, ročník 42, č. 3, s. 135 – 139. ISSN 1580-2949
- [62] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Bažan, J., Adolf, Z.: Utilization of Primary Iron Sources in the Electric Arc Furnace when Making High-clean Steels for Power Equipment. In: METAL 2005, Hradec nad Moravicí, TANGER, s.r.o., 2005, CD-ROM. ISBN 80-86840-13-1
- [63] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Stránský, K., Podrábský, T.: Příspěvek k hodnocení taveb super čistých ocelí. In: *Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí*, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2004, s. 31 – 38. ISBN 80-85988-94-1
- [64] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Bažan, J., Adolf, Z.: Výroba super čistých ocelí v podmínkách ŽĐAS, a.s. In: METAL 2004, Hradec nad Moravicí, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2004. CD-ROM. ISBN 80-85988-95-X
- [65] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Svatoň, J., Peřinová, G., Novák, J., Sochor, L., Bažan, J., Adolf, Z., Kraus, L.: Zkušenosti s výrobou vysoce čistých ocelí pro energetická zařízení. In: *Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí*, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2005, s. 82 – 90. ISBN 80-86840-08-05
- [66] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L., Novák, J., Bažan, J., Husar, J., Horáková, D.: Výzkum vlivu doby argonování na čistotu oceli po zpracování procesem VD. In: *Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí*, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2007, s. 48 – 53. ISBN 978-80-86840-32-1
- [67] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L., Novák, J., Bažan, J., Husar, I., Horáková, D., Němeček, S., Podaný, P.: Výzkum vlivu doby argonování na čistotu oceli po zpracování procesem VD. In: METAL 2007, Hradec nad Moravicí, TANGER&MARQ, Ostrava 2007, CD-ROM. ISBN 978-80-86840-33-8
- [68] Balcar, M., Socha, L., Salva, O., Fila, P., Bažan, J., Martínek, L.: Ověření jakosti keramiky pro odlévání ingotů. In: METAL 2008, Hradec nad Moravicí, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2008, CD-ROM. ISBN 978-80-254-1987-8
- [69] Balcar, M., Martínek, L., Fila, P., Novák, J., Bažan, J., Skobir, D., A., Godec, M.: Současný stav a perspektivy v technologii výroby super čistých ocelí ve ŽĐAS, a.s. In: METAL 2007, Hradec nad Moravicí, TANGER&MARQ, Ostrava 2007, CD-ROM. ISBN 978-80-86840-33-8
- [70] Socha, L., Bažan, J., Martínek, L., Fila, P., Balcar, M., Lev, P.: Vliv působení roztavené oceli na žárovzdorný materiál s rozdílnou pórovitostí. In: *Teorie a praxe výroby a zpracování oceli*. Rožnov pod Radhoštěm. TANGER, s.r.o., Ostrava, 2010, s. 205 – 209. ISBN 978-80-87294-14-7
- [71] Balcar, M., Železný, R., Martínek, L., Bažan, J. a kol: Modelling of solidification process and chemical heterogeneity of 26NiCrMoV115 steel ingot. METALURGIJA, 2006, ročník 45, č. 3, s. 229. ISSN 0543-5846
- [72] Balcar, M., Železný, R., Martínek, L., Bažan, J. a kol: Modelling of solidification process and chemical heterogeneity of 26NiCrMoV115 steel ingot. *Materials and Technology*, 2006, ročník 39, č. 3, s. 139 – 144. ISSN 1580-2949

- 
- [73] Balcar, M., Železný, R., Bažan, J., Martínek, L., Fila, P.: Modelování procesu tuhnutí a chemická heterogenita ingotu oceli jakosti 26NiCrMoV115. In: METAL 2006, Hradec nad Moravicí, MARQ, Ostrava, 2006, CD-ROM. ISBN 80-86840-18-2
- [74] Balcar, M., Turecký, V., Sochor, L. Fila, P., Martínek, L. Bažan, J., Němeček, S. Kešner, D.: Hodnocení vlastností výkovků rotorů z oceli 26NiCrMoV115. In: METAL 2007, Hradec nad Moravicí, TANGER&MARQ, Ostrava, 2007, CD-ROM. ISBN 978-80-86840-33-8
- [75] ČSN 42 0471: 1984. Metalografické stanovení nekovových vměstků v oceli.
- [76] DIN 50 602: 1985-09. Metallographic examination; microscopic examination of special steels using standard diagrams to assess the content of non-metallic inclusions

## 8 CHRÁNĚNÉ VÝSLEDKY AUTORA – UŽITNÉ VZORY

Číslo přihlášky: 1998-8782

Číslo zápisu: 8198

Název: **Intezifikace elektrické obloukové pece**

Číslo přihlášky: 2006-18318

Číslo zápisu: 17175

Název: **Ocelářská kokila pro odlévání velkých ingotů**

Číslo přihlášky: 2007-19300

Číslo zápisu: 18065

Název: **Vnitřní bezpečnostní vyzdívka pánve na tekutý kov**

Číslo přihlášky: 2007-19526

Číslo zápisu: 18508

Název: **Filtrační vtoková soustava**

Číslo přihlášky: 2009-21337

Číslo zápisu: 19949

Název: **Nástrojová ocel s vysokou odolností proti opotřebení, určená pro práci za tepla**

Číslo přihlášky: 2009-21339

Číslo zápisu: 19950

Název: **Nástrojová ocel s vysokou houževnatostí, určená pro práci za tepla**

Číslo přihlášky: 2009-21340

Číslo zápisu: 19951

Název: **Nástrojová ocel s vysokou houževnatostí a odolností proti opotřebení, určená pro práci za tepla**

Číslo přihlášky: 2009-21684

Číslo zápisu: 20300

Název: **Nástrojová ocel s vysokou prokalitelností a odolností proti opotřebení určená pro práci za tepla**

## 9 PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA

### 9.1 Zahraniční publikace

#### 9.1.1 Články v impaktovaných periodikách

- [1] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Bažan, J., Adolf, Z.: Evaluation of Super Clean According to the Chemical Composition. METALURGIJA, 2005, č. 44, s. 183 – 188. ISSN 0543-5846
- [2] Balcar, M., Železný, R., Fila, P., Martínek, L., Bažan, J.: Modelling of the solidification process and the chemical heterogeneity of 26NiCrMoV115 steel ingot. Materials and Technology, 2007, ročník 41, č. 3, s. 139 – 144, ISSN 1580-2949
- [3] Balcar, M., Železný, R., Martínek, L., Bažan, J. a kol: Modelling of solidification process and chemical heterogeneity of 26NiCrMoV115 steel ingot. Materials and Technology, 2008, ročník 42, č. 3, s. 135 – 139. ISSN 1580-2949
- [4] Balcar, M., Železný, R., Sochor, L., Martínek, L.: Development of chill mould for tool steels using numerical modelling. Materials and Technology, 2008, ročník 42, č. 4, s. 183 – 188. ISSN 1580-2949
- [5] Balcar, M., Sochor, L., Železný, R., Fila, P., Martínek, L., Kraus, L., Kešner, D., Bažan, J.: Developing and testing a new type-8K mould for tool-steel ingot casting. Materials and Technology, 2008, ročník 42, č. 1, s. 33 – 38. ISSN 1580-2949
- [6] Balcar, M., Turecký, V., Sochor, L., Fila, P., Martínek, Bažan, J., Němeček, S., Kešner, D.: An evaluation of the properties of rotor forgings made from 26NiCrMoV115 steel. Materials and Technology, 2008, ročník 42, č. 3, s. 135 – 139. ISSN 1580-2949
- [7] Stránský, K., Bažan, J., Dobrovská, J., Balcar, M., Fila, P., Martínek, L.: Application of the theory of physical similarity for the filtration of metallic. Materials and Technology, 2008, ročník 42, č. 4, s. 175 – 178. ISSN 1580-2949
- [8] Skobir, D. A., Godec, M., Balcar, M., Jenko, M.: The influence of the microalloying elements of HSLA steel on the microstructure and mechanical properties. Materials and Technology, 2010, ročník 44, č. 6, s. 343 – 349. ISSN 1580-2949

#### 9.1.2 Články v odborných periodikách

- [9] Bažan, J., Stránský, K., Martínek, L., Balcar, M., Gregorová, S., Adolf, Z.: Influence of Production Technology and Chemical Composition on Mechanical Properties of Middle Alloyed Steel. Acta Metallurgica Slovaca, 2004, ročník 10, č. 3, s. 281 – 285. ISSN: 1335-1532
- [10] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Stránský, K., Podrábský, T.: Contribution to the evaluation of super clean steel heats. Acta Metalurgica Slovaca, 2005, ročník 11, č. 2, s. 16 – 24. ISSN-1335-1532
- [11] Matal, O., Šimo, T., Balcar, M., Martínek, L., Srnka, M., Bevilaqua, T.: Steel and components for steam generators of fast sodium cooled reactors. Acta Metalurgica Slovaca, 2005, ročník 11, č. 2. ISSN-1335-1532

- [12] Balcar, M., Železný, R., Martínek, L., Bažan, J. a kol: Modelling of solidification process and chemical heterogeneity of 26NiCrMoV115 steel ingot. METALURGIJA, 2006, ročník 45, č. 3, s. 229. ISSN 0543-5846
- [13] Fila, P., Martínek, L., Balcar, M., Bažan, J., Adolf, Z.: Evaluation of super clean steels according to chemical composition. METALURGIJA, 2006, ročník 45, č. 3, s. 211. ISSN 0543-5846
- [14] Fila, P., Balcar, M., Martínek, L.: Opinion of the field of incomplete working costs in connection with some technological electric steel making processes. METALURGIJA, 2006, ročník 45, č. 3, s. 257. ISSN 0543-5846
- [15] Balcar, M., Sochor, L., Železný, R., Fila, P., Martínek, L., Kraus, L., Kešner, D., Bažan, J.: Verification of the New Mould Type 8K9,2 for Tool Steel Ingot Casting. Acta Metallurgica Slovaca 2007, ročník 13, č. 5, s. 329 – 334. ISSN 1335-1532
- [16] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L., Vaverka, L., Bažan, J., Horáková, D., Láník, B.: The filtration of liquid steel in casting process. Acta Metallurgica Slovaca 2007, ročník 13, č. 5, s. 335 – 338. ISSN 1335-1532
- [17] Fila, P., Balcar, M., Martínek, L., Šuchmann, P., Krejčík, J., Jelen, L., Psík, E.: Development of new types of tool steels designed for forging dies. MM Science Journal, <http://www.mmscience.eu>, December 2010, Number 4, MKČR E 7645, ISSN 1803-1269
- [18] Balcar, M., Sochor, L., Železný, R., Fila, P., Martínek, L., Kraus, L., Kešner, D., Bažan, J.: Verification of the New Mould Type 8K9,2 for Tool Steel Ingot Casting. Acta Metallurgica Slovaca 2010, ročník 13, č. 5, s. 329 – 334. ISSN 1335-1532
- [19] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L., Vaverka, L., Bažan, J., Horáková, D., Láník, B.: The filtration of liquid steel in casting process. Acta Metallurgica Slovaca 2010, ročník 13, č. 5, s. 335 – 338. ISSN 1335-1532

### 9.1.3 Články ve sbornících z konferencí

- [20] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P.: Sekundární metalurgie a její vliv na změnu sortimentu ocelí na odlitky ve ŽĐAS, a.s. In: SPOLUPRÁCA 2004, Tatranská Lomnica, Slovenská republika, 2004, s. 85 – 91. ISBN 80-8070-231-4
- [21] Fila, P., Balcar, M., Martínek, L., Vaverka, L., Bažan, J., Láník, B.: Uplatnění keramických filtrů při odlévání ocelových ingotů. In: Preparation of Ceramic Materials, Herľany, Slovenská Republika, Katedra Keramiky HF TU Košice, Slovenská Republika, 2007, s. 36 – 39. ISBN 978-80-8073-806-8
- [22] Balcar, M., Sochor, L., Železný, R., Fila, P., Martínek, L., Kraus, L., Kešner, D., Bažan, J.: Vývoj a realizace velkých výkovků nástrojových ocelí. In: FORMING 2007, Podbanské, Slovenská Republika, 2007, s. 42 – 48. ISBN 978-80-227-2702-0
- [23] Balcar, M., Socha, L., Fila, P., Salva, O., Bažan, J., Martínek, L.: Ověření jakosti licí keramiky pro odlévání ingotů. In: IRON & STEELMAKING 2008, Ostrava, VŠB-TU Ostrava, 2008. s. 26 – 34. ISBN 978-80-248-1831-3

## 9.2 Tuzemské publikace

### 9.2.1 Články v odborných periodikách

- [24] Balcar, M., Železný, R., Sochor, L., Martínek, L., Kraus, L., Bažan, J.: Development of the Ingot mould for tool steels in ZDAS, Inc. Hutnické listy 3/2010. s. 21 – 26. ISSN 0018-8069.
- [25] Fila, P., Balcar, M., Martínek, L., Šuchmann, P., Krejčík, J. a kol: Vývoj nových materiálů určených pro kovací zápustky. Kovárenství číslo 38, 2010, s. 11 – 14. ISSN 1213-9289 MK ČR E15370.
- [26] Bažan, J., Socha, L., Martínek, L., Fila, P., Balcar, M., Lev, P.: Effect of Refractory Materials Porosity on Erosion and Corrosion of Ceramic Filters by Molten Steel Treatment. Hutnické listy, ročník LXIII, číslo 2, rok 2010, s. 19-25. © OCELOT, s.r.o., ISSN 0018-8069

### 9.2.2 Články ve sbornících z konferencí

- [27] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Stránský, K., Podrábský, T.: Příspěvek k hodnocení taveb super čistých ocelí. In: Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2004, s. 31 – 38. ISBN 80-85988-94-1
- [28] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Bažan, J., Adolf, Z.: Výroba super čistých ocelí v podmínkách ŽDAS, a.s. In: METAL 2004, Hradec nad Moravicí, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2004. CD-ROM. ISBN 80-85988-95-X
- [29] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L.: Sekundární metalurgie u ocelí pro odlévání odlitků. In: Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem, Svratka, ŽDAS, a.s., Žďár nad Sázavou, 2004, s. 47 – 53. ISBN 80-02-01669-6
- [30] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Svatoň, J., Peřinová, G., Novák, J., Sochor, L., Bažan, J., Adolf, Z., Kraus, L.: Zkušenosti s výrobou vysoce čistých ocelí pro energetická zařízení. In: Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2005, s. 82 – 90. ISBN 80-86840-08-05
- [31] Balcar, M., Stránský, K., Bažan, J., Martínek, J., Rek, A.: Chemická heterogenita ingotu oceli jakosti 26NiCrMoV115. In: Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2005, s. 124 – 130. ISBN 80-86840-08-05
- [32] Balcar, M., Železný, R., Sochor, L., Martínek, L.: Modelování procesu tuhnutí kovářských ingotů z nástrojové oceli. In: Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2005, s. 99 – 104. ISBN 80-86840-08-05
- [33] Balcar, M., Martínek, L., Fila, P., Sochor, L., Novák, J., Turecký, V., Matal, O.: Vývoj a ověření technologie výroby oceli pro komponenty parního generátoru. In: Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2005, s. 70 – 75. ISBN 80-86840-08-05
- [34] Balcar, M., Martínek, L., Fila, P., Sochor, L., Novák, J., Turecký, V., Matal, O.: Vývoj a ověření technologie výroby oceli pro komponenty parního generátoru. In: METAL 2005, Hradec nad Moravicí, TANGER, s.r.o., 2005, CD-ROM. ISBN 80-86840-13-1



- 
- [35] Martínek, L., Balcar, M., Fila, P., Bažan, J., Adolf, Z.: Utilization of Primary Iron Sources in the Electric Arc Furnace when Making High-clean Steels for Power Equipment. In: METAL 2005, Hradec nad Moravicí, TANGER, s.r.o., 2005, CD-ROM. ISBN 80-86840-13-1
- [36] Fila, P., Balcar, M., Tomandl, R., Martínek, L., Šípek, L.: Žárobetony v sekundární metalurgii. In: Hutní keramika 2005, Rožnov pod Radhoštěm, 2005, s. 56 – 59. ISBN 80-86840-17-4
- [37] Fila, P., Balcar, M., Martínek, L.: Náhled na oblast neúplných vlastních nákladů ve vazbě na některé technologické postupy výroby elektrooceli. In: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2006, s. 257 – 261. ISBN 80-86840-08-05
- [38] Husar, I., Bažan, J., Socha, L., Martínek, L., Balcar, M.: Vliv žáromateriálu licí keramiky na čistotu oceli. In: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli. Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2006, s. 187 – 194. ISBN 80-86840-08-05
- [39] Balcar, M., Železný, R., Bažan, J., Martínek, L., Fila, P.: Modelování procesu tuhnutí a chemická heterogenita ingotu oceli jakosti 26NiCrMoV115. In: METAL 2006, Hradec nad Moravicí, MARQ, Ostrava, 2006, CD-ROM. ISBN 80-86840-18-2
- [40] Balcar, M., Železný, R., Sochor, L., Fila, P., Martínek, L.: Aplikace numerického modelování při vývoji ocelářské kokily. In: Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem. Svatka, ŽĐAS, a.s., Žďár nad Sázavou, 2006, s. 34 – 40. ISBN 80-02-01848-6
- [41] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L., Novák, J., Bažan, J., Husar, J., Horáková, D.: Výzkum vlivu doby argonování na čistotu oceli po zpracování procesem VD. In: Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2007, s. 48 – 53. ISBN 978-80-86840-32-1
- [42] Balcar, M., Sochor, L., Železný, R., Fila, P., Martínek, L., Kraus, L., Kešner, D., Bažan, J.: Výsledky ověření nového tvaru kokily typu 8K9,2 pro odlévání ingotů nástrojových ocelí. In: Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2007, s. 104 – 110. ISBN 978-80-86840-32-1
- [43] Balcar, M., Turecký, V., Sochor, L., Fila, P., Martínek, L., Bažan, J., Němeček, S., Kešner, D.: Hodnocení vlastností výkovků rotorů z oceli 26NiCrMoV115. In: Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2007, s. 164 – 169. ISBN 978-80-86840-32-1
- [44] Balcar, M., Martínek, L., Fila, P., Novák, J., Bažan, J., Skobir, D., A., Godec, M.: Současný stav a perspektivy v technologii výroby super čistých ocelí ve ŽĐAS, a.s. In: METAL 2007, Hradec nad Moravicí, TANGER&MARQ, Ostrava 2007, CD-ROM. ISBN 978-80-86840-33-8
- [45] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L., Novák, J., Bažan, J., Husar, I., Horáková, D., Němeček, S., Podaný, P.: Výzkum vlivu doby argonování na čistotu oceli po zpracování procesem VD. In: METAL 2007, Hradec nad Moravicí, TANGER&MARQ, Ostrava 2007, CD-ROM. ISBN 978-80-86840-33-8
- [46] Balcar, M., Sochor, L., Železný, R., Fila, P., Martínek, L., Kraus, L., Němeček, S., Bažan, J.: Výsledky ověření nového tvaru kokily typu 8K9,2 pro odlévání ingotů

- nástrojových ocelí. In: METAL 2007, Hradec nad Moravicí, TANGER&MARQ, Ostrava, 2007, CD-ROM. ISBN 978-80-86840-33-8
- [47] Balcar, M., Turecký, V., Sochor, L., Fila, P., Martínek, L., Bažan, J., Němeček, S., Kešner, D.: Hodnocení vlastností výkovků rotorů z oceli 26NiCrMoV115. In: METAL 2007, Hradec nad Moravicí, TANGER&MARQ, Ostrava, 2007, CD-ROM. ISBN 978-80-86840-33-8
- [48] Balcar, M., Turecký, V., Sochor, L., Fila, P., Martínek, L., Bažan, J., Němeček, S., Kešner, D.: Hodnocení vlastností výkovků rotorů z oceli 26NiCrMoV115. In: Nové technologie kování, Nové Město na Moravě, Svaz kováren ČR, 2007, CD-ROM. ISBN 978-80-239-8938-0
- [49] Balcar, M., Sochor, L., Železný, R., Fila, P., Martínek, L., Kraus, L., Kešner, D., Bažan, J.: Výsledky ověření nového tvaru kokily typu 8K9,2 pro odlévání ingotů nástrojových ocelí. In: Nové technologie kování, Nové Město na Moravě, Svaz kováren ČR, 2007, CD-ROM. ISBN 978-80-239-8938-0
- [50] Fila, P., Balcar, M., Martínek, L., Vaverka, L., Bažan, J., Láník, B.: Uplatnění keramických filtrů při odlévání ocelových ingotů. In: Hutní keramika, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2007, s. 123 – 127. ISBN 978-80-86840-37-6
- [51] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L., Bažan, J.: Chemická a metalografická čistota oceli. In: 18. Celostátní školení tavičů a mistrů oboru elektrooceli a litiny s kuličkovým grafitem, Svratka, ŽĐAS, a.s., Žďár nad Sázavou, 2007, s. 46 – 54. ISBN 978-80-02-01966-4
- [52] Fila, P., Balcar, M., Svatoň, J., Martínek, L., Švábenský, V.: Vliv způsobu odběru vzorku tekuté oceli na obsah kyslíku. In: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2008, s. 17 – 21. ISBN 978-80-86840-39-0
- [53] Balcar, M., Socha, L., Salva, O., Fila, P., Bažan, J., Martínek, L.: Ověření jakosti keramiky pro odlévání ingotů. In: METAL 2008, Hradec nad Moravicí, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2008, CD-ROM. ISBN 978-80-254-1987-8
- [54] Fila, P., Balcar, M., Švec, R., Martínek, L.: Vliv způsobu odběru vzorku tekuté oceli na obsah kyslíku. In: METAL 2008, Hradec nad Moravicí, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2008, CD-ROM. ISBN 978-80-254-1987-8
- [55] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L., Bažan, J., Láník, B., Šmejkal, V.: Uplatnění keramických filtrů při odlévání ocelových ingotů. In: METAL 2008, Hradec nad Moravicí, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2008, CD-ROM. ISBN 978-80-254-1987-8
- [56] Balcar, M., Fila, P., Martínek, L., Bažan, J., Láník, B., Šmejkal, V.: Uplatnění keramických filtrů při odlévání ocelových ingotů. In: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli. Rožnov pod Radhoštěm. TANGER, s.r.o., Ostrava, 2008, s. 68 – 75. ISBN 978-80-86840-39-0
- [57] Martínek, L., Balcar, M.: Electric Arc Furnaces and Secondary Metallurgy of ŽĐAS. In: Materials, Metallurgy and Interdisciplinary Co-working. VŠB TU Ostrava, TANGER, s.r.o., VŠB TU Ostrava, 2008, s. 121 – 128. ISBN 978-80-248-1843-6

- 
- [58] Balcar, M., Havelková, L.: Vliv stopových prvků na houževnatost oceli. In: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli. Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2009, s. 10 – 15. ISBN 978-80-87294-01-7
- [59] Balcar, M., Svatoň, J., Novák, J., Fila, P., Martínek, L.: Příspěvek k soudobému trendu omezení koncentrace kyslíku v oceli. In: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli. Rožnov pod Radhoštěm, TANGER, s.r.o., Ostrava, 2010, s. 31 – 39. ISBN 987-80-87294-14-7
- [60] Socha, L., Bažan, J., Martínek, L., Fila, P., Balcar, M., Lev, P.: Vliv působení roztavené oceli na žárovzdorný materiál s rozdílnou pórovitostí. In: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli. Rožnov pod Radhoštěm. TANGER, s.r.o., Ostrava, 2010, s. 205 – 209. ISBN 978-80-87294-14-7
- [61] Fila, P., Balcar, M., Martínek, L.: Experimentální rafinační pánev pro zpracování taveb o hmotnosti 8 až 12 tun. In: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli. Rožnov pod Radhoštěm. TANGER, s.r.o., Ostrava, 2010, s. 226 – 231. ISBN 978-80-87294-14-7
- [62] Balcar, M., Svatoň, J., Novák, J., Fila, P., Martínek, L.: Příspěvek k soudobému trendu omezení koncentrace kyslíku v oceli. In: XIX. celostátní konference – Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem. 22. – 24. září 2010. Žďár nad Sázavou, Svratka. ŽĐAS, a.s. ISBN 978-80-02-02264-0
- [63] Balcar, M., Novák, J., Sochor, L., Fila, P., Martínek, L.: Tepelné zpracování a vlastnosti oceli ASTM A694 F60. In: 26. celostátní konference se zahraniční účastí: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli. 6. – 7. dubna 2011. Rožnov pod Radhoštěm. TANGER s.r.o. Ostrava. Sborník přednášek. ISBN 978-80-87294-21-5
- [64] Balcar, M., Novák, J., Sochor, L., Fila, P., Martínek, L.: Tepelné zpracování a vlastnosti oceli ASTM A694 F60. In: 20. mezinárodní konference metalurgie a materiálů METAL 2011. 18. – 20. května 2011. Brno, Hotel Voroněž, TANGER s.r.o. Ostrava. CD-ROM. ISBN 978-80-87297-22-2

### 9.3 Projekty řešené s přispěním autora

Projekt:	<b>GA106/01/0365</b>
Název:	Porovnání vlivu soudobých, jednotlivých i kombinovaných pochodů mimopecní metalurgie a lití na užité vlastnosti a nákladovost výroby jakostních ocelí.
Doba řešení:	r. 2001 – 2003
Nositel projektu:	VŠB TU Ostrava
Spoluřešitelé:	ŽĐAS, a.s.
Projekt:	<b>FD-K3/078</b> (program MPO ČR - Projektová konsorcia)
Název:	Vývoj materiálu a technologie komponent parního generátoru.
Doba řešení:	r. 2003 – 2004
Nositel projektu:	ENERGOVÝZKUM, spol. s r.o., Brno
Spoluřešitelé:	ŽĐAS, a.s., PBS Třebíč, a.s., Ústav fyziky materiálů AV ČR, v. v. i.
Projekt:	<b>FT-TA/061</b> (program MPO ČR - TANDEM)
Název:	Výzkum, vývoj a optimalizace nové technologie výroby a odlévání oceli pro velké volné výkovky.
Doba řešení:	r. 2004 – 2006
Nositel projektu:	ŽĐAS, a.s.
Spoluřešitelé:	COMTES FHT s r.o., VŠB TU Ostrava
Projekt:	<b>1P04OE169</b> - E!3192 (program MŠMT ČR - EUREKA)
Název:	Výroba komponent z vysoce čistých ocelí pro energetická zařízení
Doba řešení:	r. 2004 – 2007
Nositel projektu:	ŽĐAS, a.s.
Spoluřešitelé:	COMTES FHT a.s., VŠB TU Ostrava
Projekt:	<b>FT-TA3/091</b> (program MPO ČR - TANDEM)
Název:	Výzkum a vývoj moderní nástrojové oceli pro tvářecí nástroje.
Doba řešení:	r. 2006 – 2009
Nositel projektu:	KOVÁRNA VIVA Zlín, s r.o.
Spoluřešitelé:	ŽĐAS, a.s., VÍTKOVICE V&V, s.r.o., SVÚM, a.s., COMTES FHT a.s.
Projekt:	<b>OE08009</b> - E!4092 (program MŠMT ČR - EUREKA)
Název:	Mikrolegované oceli s optimalizovanými parametry mechanických vlastností.
Doba řešení:	r. 2008 – 2011
Nositel projektu:	ŽĐAS, a.s.
Spoluřešitelé:	COMTES FHT a.s., VŠB TU Ostrava
Projekt:	<b>FR-TI1/222</b> (program MPO ČR - TIP)
Název:	Produkce progresivních ocelí pro energetiku a chemický průmysl.
Doba řešení:	r. 2009 – 2012
Nositel projektu:	ŽĐAS, a.s.
Spoluřešitelé:	COMTES FHT a.s., VŠB TU Ostrava

## 9.4 Oponované výzkumné zprávy

- [1] Martínek, L., Bažan, J., Balcar, M. a kol.: Výroba komponent z vysoce čistých ocelí pro energetická zařízení. Dílčí zpráva o řešení projektu EUREKA ENSTEEL č. 1P04OE169 za rok 2004. ŽďAS, a.s., 2004, 41 s.
- [2] Martínek, L., Bažan, J., Balcar, M. a kol.: Výzkum možností snižování obsahu neželezných kovů v oceli pomocí vápníku a jeho slitin při použití syntetických strusek. Žďár nad Sázavou, 2005. 52 s.
- [3] Martínek, L., Bažan, J., Balcar, M. a kol.: Ověření dezoxidace oceli uhlíkem ve vakuu (proces VCD) Dílčí zpráva k řešení projektu E!3192 ENSTEEL identifikační číslo 1P04OE169 v roce 2005. Žďár nad Sázavou, 2005. 50 s.
- [4] Martínek, L., Bažan, J., Balcar, M., Železný, R.: Optimalizace lití a tuhnutí s ohledem na strukturu a homogenitu ingotu. Dílčí zpráva z řešení projektu EUREKA E!3192 ENSTEEL identifikační číslo 1P04OE169. 2005. 70 s.
- [5] Martínek, L., Balcar, M. a kol.: Vliv tepelného zpracování a popouštěcí teploty na mechanické vlastnosti oceli 26NiCrMoV115. Dílčí zpráva k řešení projektu E!3192 ENSTEEL identifikační číslo 1P04OE169 v roce 2005. Žďár nad Sázavou, 2005. 12 s.
- [6] Balcar, M., Bažan, J., Martínek, L.: Výzkum vlivu doby a způsobu argonování před vlastním odléváním na čistotu oceli. Minimalizace plynů ve finální oceli. Dílčí zpráva k řešení projektu EUREKA E!3192 ENSTEEL. Žďár nad Sázavou, 2006. 39 s.
- [7] Balcar, M., Sochor, L., Martínek, L., Turecký, V. a kol.: Mechanické vlastnosti výkovků z oceli 26NiCrMoV115 taveb EU1, EU2 a EU3. Dílčí zpráva k řešení projektu E!3192 ENSTEEL identifikační číslo 1P04OE169 v roce 2006. Žďár nad Sázavou, 2006. 16 s.
- [8] Balcar, M., Bažan, J., Martínek, L. a kol.: ETAPA B2: Ověření vlivu licí keramiky a strusek na výskyt exogenních nekovových vměstků. Dílčí zpráva z řešení projektu EUREKA E!3192 ENSTEEL, identifikační číslo 1P04OE169 v roce 2007. Žďár nad Sázavou, 2007, 43 s.
- [9] Balcar, M., Sochor, J., Martínek, L. a kol.: ETAPA C6: Výroba zkušební série výkovků. Dílčí zpráva z řešení projektu EUREKA E!3192 ENSTEEL, identifikační číslo 1P04OE169 v roce 2007. Žďár nad Sázavou, 2007. 122 s.
- [10] Balcar, M., Sochor, J., Martínek, L. a kol.: ETAPA D5: Ověření vlivu tepelného zpracování a účinků normalizačního žhání na vlastnosti výkovků oceli 26NiCrMoV115. Dílčí zpráva z řešení projektu EUREKA E!3192 ENSTEEL, identifikační číslo 1P04OE169 v roce 2007. Žďár nad Sázavou, 2007. 27 s.